

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1907-1908

N° 10

CRYOSCOPIE ET CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES

DES

SOLUTÉS AQUEUX PHARMACEUTIQUES
ET DES EAUX MINÉRALES

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le juin 1908.

Par PAUL-ERNEST ROGER

Pharmacien de 1^{re} classe,
Ex-interne des Hôpitaux de Paris, Pharmacien de l'Hôpital de Blois,
Membre de la Société chimique de France.

Né à Romorantin, le 18 mai 1872.

Président : M. BERTHELOT, Professeur.

Juges : MM. MOUREU, Professeur.

TASSILLY, Agrégé.

PARIS

G. STEINHEIL, ÉDITEUR

2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1908

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1907-1908

N° 10

CRYOSCOPIE ET CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES

DES

SOLUTÉS AQUEUX PHARMACEUTIQUES

ET DES EAUX MINÉRALES

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le juin 1908.

Par PAUL-ERNEST ROGER

Pharmacien de 1^{re} classe,
Ex-interne des Hôpitaux de Paris, Pharmacien de l'Hôpital de Blois,
Membre de la Société chimique de France.

Né à Romorantin, le 18 mai 1872.

Président : M. BERTHELOT, Professeur.

Juges : MM. MOUREU, Professeur.

TASSILLY, Agrégé.

PARIS

G. STEINHEIL, ÉDITEUR

2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1908



PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut, O.   I.
BOUCHARDAT, Assesseur,   I.
E. MUSSON, Secrétaire,  I.

PROFESSEURS

MM. BOUCHARDAT,   I.	Hydrologie et minéralogie.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, O.   I.	Botanique générale.
VILLIERS-MORIAMÉ,  I.	Chimie analytique.
BOURQUELOT,   I.	Pharmacie galénique.
GAUTIER,   I.	Chimie minérale.
RADAIS,  I.	Cryptogamie.
BÉHAL,   I.	Chimie organique.
PERROT,  I.	Matière médicale.
COUTIÈRE,  I.	Zoologie.
BERTHELOT,  I.	Physique.
GRIMBERT,  I.	Chimie biologique.
MOUREU,   I.	Pharmacie chimique.
LEBEAU,  I.	Toxicologie.

Professeurs honoraires : MM. MARCHAND,  I; JUNGFLEISCH,   I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET,  I.		MM. GUÉRIN,  I.
DELÉPINE,  I.		GUÉGUEN,  I.
TASSILLY,  I.		LUTZ,  I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ,  I.	Chimie générale.
COUSIN,  A.	Chimie analytique.
PELTRISOT,  A.	Micrographie.
MOURLOT,  A.	Physique.
BARTHELAT,  I.	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. VALEUR,  A.
Bibliothécaire : M. DORVEAUX,  I.

A MA FEMME

A MA FILLE

A MES PARENTS

A LA MÉMOIRE DU DOCTEUR ARISTIDE ANSALONI

AVANT-PROPOS

Si on considère les différentes méthodes analytiques usitées dans les laboratoires pour apprécier la pureté et le titre des solutions aqueuses, on constate que les préférences ont été généralement données aux méthodes chimiques, dont la valeur est indiscutable, tant au point de vue de la rapidité que de la facilité des manipulations.

Cependant, on doit remarquer que dans un grand nombre de cas, pour l'appréciation de la pureté et de la valeur de nombreuses substances, le chimiste attache la plus haute importance à la détermination exacte de diverses constantes physiques telles, que : point cryoscopique, pouvoir réfringent, tension superficielle, conductibilité électrique, etc..., et l'interprétation de ces documents physico-chimiques a donné les résultats les plus satisfaisants.

Notre maître, M. le Professeur Daniel Berthelot, nous a conseillé d'entreprendre l'étude du titre et de la pureté de divers solutés aqueux pharmaceutiques, en déterminant comme constantes soit leur coefficient cryoscopique, soit leur coefficient de conductibilité électrique.

Qu'il nous soit permis de lui adresser ici l'hommage de notre profonde reconnaissance pour l'accueil bien-

veillant qu'il nous a réservé dans son laboratoire et pour les encouragements qu'il nous a prodigués.

Nous adresserons également nos très vifs remerciements à M. Murlot, docteur ès sciences physiques, chef des Travaux pratiques de physique à l'École supérieure de pharmacie de Paris, pour l'intérêt qu'il nous a témoigné au cours de ce travail.

INTRODUCTION

Pour faire une étude fructueuse du sujet que nous devons traiter, il nous a paru utile de diviser notre travail en *deux* chapitres distincts.

Le premier comprendra la partie cryoscopique. Nous y étudierons comment divers solutés aqueux pharmaceutiques suivent les lois de la cryoscopie et nous chercherons à dégager l'enseignement présenté par ce travail qui a eu pour but la détermination de la constante spécifique du produit officiel inscrit au Codex ou de solutions types comme moyen de contrôle immédiat de leur valeur.

Le deuxième chapitre traitera des conductibilités électriques de divers solutés aqueux pharmaceutiques; nous tenterons de montrer que la méthode suivie permet fréquemment de s'assurer de la pureté des produits et que notamment en raison de son extrême sensibilité, elle permet, dans le cas de liqueurs très diluées ou très peu chargées en principes actifs, d'obtenir des indications que l'on demanderait difficilement à d'autres procédés.

Dans chaque cas, après avoir rappelé l'historique de la question, nous passerons rapidement sur les chapitres impersonnels concernant la technique et la description

des appareils employés pour nos expériences, pour nous attacher particulièrement à la fixation des constantes que nous nous sommes proposées.

Pour nos recherches, nous classifions les divers solutés aqueux pharmaceutiques en plusieurs catégories. Savoir :

- | | |
|--|---------------------------------|
| 1. Solutés aqueux de non-électrolytes. | 4. Sucrs. |
| 2. Solution d'électrolytes. | 5. Extraits. Solutions titrées. |
| 3. Eaux, hydrolats. Eaux minérales. | Extraits fluides. |

Enfin, nous chercherons à établir l'action perturbatrice produite par le phénomène de radio-activité induite sur la conductibilité de divers solutés.

Après chaque étude, nous tenterons de conclure dans quelle mesure la détermination des constantes physiques étudiées peut être un critérium de la pureté et de la valeur des solutions expérimentées.

Pour échapper aux reproches encourus par de nombreux expérimentateurs qui ont publié leurs résultats sans indiquer les circonstances dans lesquelles ils opéraient, nous aurons soin de décrire en détail les cas où la méthode générale a fait place à une technique spéciale, et de relater avec précision toutes conditions d'expérience.

Notre bibliographie comprend, en dehors des ouvrages et publications qui ont été consultés pour la rédaction de notre travail, la récapitulation soigneusement notée des extraits, communications et notes diverses signalés

dans les bulletins et périodiques scientifiques, français et étrangers.

Nous nous sommes efforcés d'enregistrer, avec impartialité et de façon aussi complète que possible, tous les travaux intéressant la question et publiés antérieurement.

Nous signalerons aussi qu'en présence des déterminations publiées jusqu'ici par un grand nombre d'auteurs, nous nous sommes proposés d'étudier, autant que possible, des corps différents de ceux déjà étudiés.

De plus, alors que presque tous nos prédécesseurs n'ont eu en vue que le côté chimique de la question, nous nous sommes attachés, au contraire, de préférence au côté pharmaceutique.

PREMIÈRE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CRYOSCOPIQUE DE DIVERS SOLUTÉS AQUEUX PHARMACEUTIQUES

CHAPITRE PREMIER

Il serait oiseux de refaire l'étude complète technique de la cryoscopie en général. Nous rappellerons successivement les lois physiques qui en fixent la théorie et dont la lecture établit l'historique de la question.

Nous savons que :

1° Sous une pression constante un même corps liquide se solidifie à une même température appelée point de solidification, égale à celle de sa fusion ;

2° Pendant la durée de la solidification la température reste invariable..

On sait, par exemple, depuis longtemps, que dans les conditions normales de pression atmosphérique, l'eau chimiquement pure se congèle à 0° et depuis longtemps aussi, on a constaté que l'eau tenant en dissolution un corps quelconque se congèle au-dessous de zéro.

En 1788, Blagden, physicien anglais, donnait une première loi spéciale, dite loi de proportionnalité de Blagden.

L'abaissement du point de congélation d'une solution est proportionnel au poids de la substance dissoute, le volume de la solution restant le même.

Cette première loi comportait de nombreuses exceptions ; et de nombreux expérimentateurs, entre autres Rüddorf (1), voulant la vérifier, cherchèrent à expliquer certaines anomalies en montrant qu'elles se rapportaient à des sels susceptibles de se combiner à l'eau de la solution pour former des cryosels.

En considérant l'eau d'hydratation comme partie intégrante du corps dissous, la loi de Blagden se vérifie.

Puis, de Coppet (2), vers 1872, montrait que les abaissements du point de congélation (pour les sels d'une même espèce) étaient sensiblement les mêmes si des quantités de sels proportionnelles aux poids moléculaires étaient dissoutes dans la même quantité d'eau.

Enfin, en 1878, Raoult, doyen de la Faculté des sciences de Grenoble, prenait en mains la question et établissait (3) les bases définitives de la cryoscopie comme méthode précieuse de détermination des poids moléculaires et fixait les lois générales suivantes (4) :

1° Toute substance solide, liquide ou gazeuse, en se dissolvant dans un corps défini, liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de solidification, et cela d'autant plus que la solution est plus concentrée.

(1) RÜDDORF, *Poggendorfs Annalen*, 164, 1862.

(2) COPPET, *Annales chimie-physique*.

(3-4) RAOULT, *Comptes rendus* (27 nov. 1882, 5 juin 1882, 24 juillet). — *Annales chimie-physique*, t. XXIII, XXV, XXVI.

2° Dans un même solvant, les abaissements moléculaires sont les mêmes pour toutes les substances organiques et en général pour les substances qui n'y subissent ni condensation ni décomposition.

Désignant par :

C = point de congélation.

P = poids de la substance à l'état anhydre prise par 100 grammes de solvant.

M = poids moléculaire du corps supposé anhydre

on a $\frac{C}{P} M = \text{constante.}$

Pour une molécule dissoute dans 100 grammes d'eau on a comme coefficient d'abaissement la constante

$$\frac{C}{P} M = 18,5 \quad (1)$$

Abbeg (2), Loomis (3) trouvaient des nombres très sensiblement voisins et Raoult en concluait que la loi se vérifiait d'une manière très satisfaisante pour les non-électrolytes (4).

Au contraire, cette loi ne s'applique pas exactement aux solutions aqueuses de certains corps, tels que les acides organiques ou les sels qui, comme on le sait, conduisent l'électricité.

Pour ces diverses solutions, les variations des coefficients d'abaissement avec la concentration ne se font pas toujours proportionnellement à la concentration.

(1) RAOULT, *Annales physique-chimie*, 7^e série, t. VI, 1899 et *Comptes rendus*, 26 nov. 1900.

(2) ABBEGG, *Zeitschrift für Phys. Chem.*, 20, 1896.

(3) LOOMIS, *The physical Review*, vol. IX, déc. 1899.

(4) RAOULT, *C. R.*, 27 nov. 1883, p. 68 et *Annales phys. chimie*, t. VIII, 1886.

Ainsi pour les grandes dilutions 1/100 de molécule par litre et pour les acides tartrique, acétique et citrique, on trouve des nombres supérieurs à la constante 18,5.

D'autre part les sels minéraux sont répartis par Raoult en quatre catégories, suivant l'atomicité du métal et de l'acide.

1° Sels des métaux monoatomiques à acides monobasiques :

$$AM = 35 : NaCl, KBr, KI$$

2° Sels de métaux monoatomiques à acides bibasiques :

$$AM = 40 : CO^3K^2, SO^4Na^2$$

3° Sels de métaux diatomiques à acides monobasiques :

$$AM = 45 : CaCl^2, BaCl^2$$

4° Enfin un dernier groupe comprend les sels ne rentrant dans aucune des catégories précédentes.

Métaux divalents à acides bibasiques :

$$AM = 28 : MgSO^4, ZnSO^4$$

La loi d'après laquelle l'abaissement du point de congélation d'une solution complexe représente la somme des abaisssements propres à chaque corps dissous, est souvent inexacte, particulièrement lorsque plusieurs de ces corps sont aptes à se combiner entre eux ou aux dissolvants de manière à constituer au sein de la solution des molécules plus condensées au détriment de leur nombre ou des hydrates à poids moléculaire variable.

Pour faire disparaître les deux anomalies fondamentales des pseudo-solutions (solutions aqueuses d'élec-

trolytes), c'est-à-dire l'anomalie d'infraction à la loi de concentration de Blagden, et l'anomalie de la majoration de l'abaissement moléculaire, une hypothèse ingénieuse a été proposée par Swante Arrhénius.

D'après cette hypothèse, le sel, en solution aqueuse, serait partiellement dissocié en ions, de manière à augmenter le nombre de molécules actives, chaque ion agissant comme une molécule dans l'abaissement du point de congélation.

Cette hypothèse fait rentrer les pseudo-solutions dans la règle générale en leur conférant une constitution spéciale.

Plus la dissociation électrolytique est complète, plus il y a d'ions libres dans la solution, et plus, par conséquent, l'abaissement du point de congélation sera considérable.

Nous appellerons donc degré d'ionisation, ou simplement ionisation, le rapport qui existe entre le nombre des ions libres et celui des molécules entières.

S. Arrhénius résume sa théorie à ces conclusions :

- 1° La décomposition des sels en ions est réelle ;
- 2° Dans les solutions de concentration ordinaire, cette dissociation est seulement partielle. Elle devient complète pour une solution très fortement diluée ;
- 3° Les ions partagent avec les molécules la propriété d'abaisser le point de congélation des solutions ; chaque particule produisant pour son compte l'abaissement moléculaire ;
- 4° Les ions jouissent de la propriété de transporter l'électricité à travers les solutions tandis que les molécules ne possèdent pas cette propriété.

L'hypothèse d'Arrhénius exige que le nombre d'ions,

calculé d'après la conductibilité moléculaire, soit sensiblement le même que le nombre d'ions calculé d'après l'abaissement du point de congélation des solutions. — L'expérience montre que, dans beaucoup de cas, il en est bien ainsi. Il faut noter pourtant qu'il existe de nombreuses exceptions qui montrent que la théorie purement physique d'Arrhénius est insuffisante, et qu'il est nécessaire de faire intervenir l'existence d'hydrates définis, dont elle ne tient pas compte.

Si nous appliquons ces principes à l'étude cryoscopique des diverses catégories de solutés aqueux pharmaceutiques que nous nous sommes proposés d'étudier, nous constatons que nos résultats sont en concordance avec les lois générales que nous avons énumérées plus haut, tant que nos expériences portent sur des produits se rattachant aux deux grands groupes : 1° des électrolytes ; 2° des non-électrolytes établis par Raoult. Mais lorsque nous abordons la cryoscopie de composés complexes tels que liquides organiques d'origine végétale : sucs végétaux, extraits fluides, décoctés, solutions colloïdales, sirops composés, etc., nous nous heurtons à des anomalies constantes inhérentes à la complexité, à l'hétérogénéité et à l'instabilité des substances dissoutes.

Nous sommes conduits à constater que très fréquemment des causes insignifiantes sont capables de modifier à tout moment la concentration moléculaire et par suite de faire varier le point cryoscopique.

D'ailleurs, nombre d'auteurs paraissent s'être un peu trop pressés de généraliser les données cryoscopiques, sans se demander si les conditions spéciales aux liquides organiques autorisaient de leur appliquer en

toute rigueur les faits d'expériences qui avaient été établis pour des dissolutions définies de principes immédiats. Il semble, à l'heure actuelle, que l'on a insuffisamment approfondi les notions de physique biologique en demandant à la méthode plus qu'elle ne pouvait donner (Chanoz, *loc. cit.*).

En 1897, au cours d'intéressantes discussions soulevées à la Société chimique de Paris, au sujet des publications de Winter, Béchamp avait protesté contre le principe d'une assimilation prématurée entre des solutions simples de principes définis et les liquides organiques de constitution essentiellement différente.

A la même époque et à la même assemblée, Ponsot (1) apportait aussi des objections très judicieuses, que refutèrent en bloc Winter et Parmentier. Ces auteurs cherchèrent à ériger une loi biologique dérivée par extension directe des lois générales de cryoscopie, en dépit des variations incessantes qui se produisent dans les liquides organiques.

D'ailleurs, plusieurs expérimentateurs très scrupuleux, MM. Dastre et Villejean, 1905 (*loc. cit.*), considèrent comme un fait contourné la prétendue identité de la concentration moléculaire des différents liquides organiques d'origine animale et nous pouvons ajouter d'origine végétale.

Nous nous rangeons à l'avis de ces derniers auteurs quand nous étudions les solutés aqueux pharmaceutiques spéciaux provenant de sucs organiques végétaux. La diversité de leur constitution impose les précédentes

(1) PONSOT, *Recherches sur la congélation des solutions aqueuses étendues*, 1890.

réserves dans l'application des lois générales de la cryoscopie.

Nous avons particulièrement observé que des influences, parfois très secondaires, établissaient des réactions intimes très importantes et conduisaient à des altérations profondes de certains produits, sans que pour cela il y eût retentissement sur la concentration moléculaire, d'où infirmation de la méthode en tant que moyen immédiat de juger de leur valeur.

La conclusion qui s'impose est que la détermination du point cryoscopique n'a de signification analytique absolue que si l'on s'adresse à des solutions simples de principes immédiats définis.

Les coefficients de concentration moléculaire de solutés tels que : sucres végétaux, extraits fluides, solutions d'extraits, hydrolats, etc., par exemple, ne donnent aucune indication sérieuse, au point de vue pharmaceutique pur, si l'on envisage les résultats qui suivent.

Pour des produits d'action physiologique identique et renfermant les poids normaux des substances actives, nous avons trouvé des nombres différents, et par contre, pour des produits altérés sciemment et sans aucune valeur thérapeutique, nous avons montré qu'il pouvait, au contraire, y avoir des concordances précieuses.

C'est la condamnation absolue de cette méthode appliquée aux liquides aqueux dérivés de la biologie végétale.

Par contre, on peut affirmer qu'elle reste d'un précieux secours, même comme moyen d'analyse immédiate, quand on se trouve en présence de solutions simples, de principes définis, devant correspondre à une formule déterminée : la solution titrée d'acétate d'ammoniaque du

Codex ; la liqueur de Fowler ; les solutions titrées de sels (iodure de potassium, sulfate de spartéine, etc.

Il n'est pas sans intérêt de noter aussi la possibilité, par la méthode cryoscopique, d'établir, non la qualité absolue d'un soluté aqueux pharmaceutique, mais sa qualité spécifique, s'il est possible, de s'exprimer ainsi. Nos résultats intéressant certaines catégories telles que : hydrolats, sucs végétaux, extraits fluides, solutions titrées d'extraits, montrent que les coefficients cryoscopiques pour chaque espèce semblent varier dans des limites assez restreintes.

Enfin, je ne puis ici passer sous silence l'application qui a été faite de la méthode cryoscopique à l'étude des eaux minérales par M. le docteur L. Graux dans un travail très consciencieux (1) inspiré par les recherches antérieures de MM. Depierris, Chanoz et Doyon, Esmonet, Heitz, Casciani et Viallier-Raynard.

Nous aurons l'occasion, au cours de notre étude, en reprenant les expériences de l'auteur précité, d'en affirmer les conclusions, qui prennent une importance toute spéciale en faveur de la méthode cryoscopique.

(1) L. GRAUX, *Cryoscopie des eaux minérales*, vol. in-16, Paris, Rousset, 1906.

CHAPITRE II

TECHNIQUE CRYOSCOPIQUE

Le principe en est des plus simples. Il suffit pour faire l'expérience d'avoir un thermomètre sensible au $1/50$ de degré et un mélange réfrigérant. Un tube à essai court d'un diamètre de 2 à 3 centimètres et portant vers sa partie supérieure une ouverture latérale, appelé *tube laboratoire*, reçoit le liquide à cryoscooper. Le thermomètre maintenu par un bouchon perforé plonge son réservoir au sein du liquide et un agitateur disposé de la même façon permet de brasser le liquide. Enfin un tube de plus large diamètre soutient le cryoscope, de façon à isoler parfaitement le système. L'ensemble de ces tubes ainsi montés est porté dans un mélange réfrigérant convenablement choisi et placé dans un vase muni d'un robinet d'écoulement latéral.

La conduite de l'opération est des plus faciles. Dès que l'expérience est complètement disposée, on constate que, grâce à l'isolement produit par le tube protecteur, la descente de la colonne mercurielle indique un abaissement régulier de la température.

Lorsque la température est descendue au-dessous du point de congélation, on agite continuellement et au

besoin on projette dans le liquide en surfusion un fragment de glace.

Instantanément la congélation se produit, la colonne de mercure remonte et se fixe en un point qui est le point cryoscopique cherché, que l'on doit lire très exac-

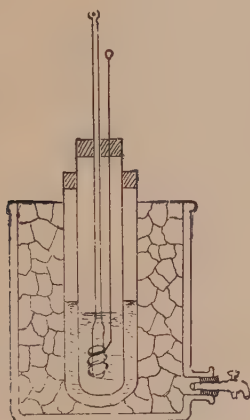


FIG. 1.

tement sur l'échelle thermométrique à l'aide d'une loupe.

Pour toutes les précautions à prendre afin d'éviter les causes d'erreur pour la vérification du zéro thermométrique et la correction des surfusions, nous renvoyons aux auteurs spéciaux et particulièrement au mémoire de M. Ponsot (1).

(1) *Bulletin société chimie*, 1897.

CHAPITRE III

CONDITIONS D'EXPÉRIENCES

1° La quantité de liquide mise en expérience a été de 30 centimètres cubes pour chaque opération ;

2° Entre chaque expérience, le tube cryoscopique a été très soigneusement lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché ;

3° Le thermomètre et l'agitateur ont été par le même moyen débarrassés de toutes traces d'impuretés ;

4° Avant chaque série d'expériences, nous avons déterminé le zéro réel du thermomètre à l'aide d'eau distillée ;

5° Nous n'avons procédé à la lecture thermométrique qu'après avoir acquis la certitude que la colonne mercurielle ne montait plus et restait fixe, au moins pendant 30 secondes ;

6° Nous avons employé comme mélange réfrigérant la glace pilée et mélangée avec $\frac{1}{4}$ de son poids de sel marin ;

7° Toutes nos solutions expérimentales ont été préparées avec de l'eau distillée pure et contrôlée par nous.

CLASSIFICATION DES RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

- 1° Solutés aqueux de non-électrolytes;
- 2° Solutés aqueux d'électrolytes (sels, acides, bases);
- 3° Eau, eaux distillées, eaux minérales;
- 4° Sucs;
- 5° Extraits : solutions titrées, extraits fluides.

§1. — Solutions aqueuses titrées de non-électrolytes.

Voici les températures de congélation Δ° exprimées en degrés centigrades que nous avons observées :

1° *Antipyrine*, P. moll. = 188.

La solution au $\frac{1}{100}$ antipyrine Knorr donne . . . $\Delta = -1^\circ,72$

La solution au $\frac{1}{100}$ antipyrine dite analgésime
donne $\Delta = -1^\circ,72$

Ces deux produits, chimiquement semblables, présentent la même constante cryoscopique.

2° *Méthylacétanilide* (ou *exalgine*), P. moll. = 147.

La solution au $\frac{1}{100}$ donne $\Delta = -1^\circ,32$

3° *Hydrate de chloral*, P. moll. = 165,5.

La solution au $\frac{1}{100}$ donne $\Delta = -1^\circ,69$

4° *Hypnal* (chloral-antipyrine), P. moll. = 353,5.

La solution au $\frac{1}{100}$ donne $\Delta = -1^\circ,86$

Pour ces deux substances qui ont une fonction chimique et une relation pharmaceutique très voisines, mais des P. M. différents, nous trouvons deux résultats sensiblement différents.

Ces quelques exemples suivent d'une manière satisfaisante la loi de proportionnalité de Blagden.

5° En opérant sur des solutions à $\frac{5}{100}$ de différents *tannins* nous avons eu :

1° Tannin de Merck	$\Delta = -1^{\circ},51$
2° Tannin à l'alcool du Codex.	$\Delta = -1^{\circ},45$
3° Tannin à l'éther (de Pelouze)	$\Delta = -1^{\circ},45$

On voit par là que la cryoscopie accuse les différences qui existent entre les divers tannins suivant leur mode de préparation.

6° *Gommes*:

Solution de gomme arabique à $\frac{5}{100}$	$\Delta = -1^{\circ},41$
Solution de gomme adragante à $\frac{5}{100}$	$\Delta = -1^{\circ},04$

Là encore la méthode met en valeur la différence de constitution des éléments étudiés.

7° *Mannes* :

Solution à $\frac{5}{100}$ de manne purifiée (Genevois)	$\Delta = -1^{\circ},10$
Solution à $\frac{5}{100}$ de manne larmes (Codex).	$\Delta = -1^{\circ},05$
Solution à $\frac{5}{100}$ de manne sortes (Codex)	$\Delta = -0^{\circ},96$

Les résultats nous indiquent ici des variations proportionnelles à la pureté des produits.

8° *Eau chloroformée saturée du Codex*. . . . $\Delta = -1^{\circ},62$

9° *Eau camphrée saturée du Codex*. . . . $\Delta = -0^{\circ},38$

Pour ces derniers produits qui correspondent à des formules définies, par le Codex, les coefficients variables obtenus peuvent être considérés comme des constantes spécifiques.

Nous pouvons conclure que la méthode cryoscopique donne dans tous ces différents cas des indications utiles.

§. 2 — Solutés aqueux d'électrolytes.

En examinant les solutés aqueux dont la formule est établie par le Codex nous avons obtenu les coefficients suivants :

1° *Teinture de Mars tartarisé du Codex*. . . . $\Delta = -2^{\circ},81$

2° *Liqueur de Labarraque*. $\Delta = -2^{\circ},92$

3° *Solution boriquée du Codex*. $\Delta = -2^{\circ},26$

4° *Eau sédative du Codex*. $\Delta = -4^{\circ},36$

Ces solutés, dont la concentration est relativement considérable, ont des coefficients assez élevés.

5° *Liqueur de Fowler du Codex*. $\Delta = -1^{\circ},12$

Cette préparation, de très faible concentration minérale, doit l'élévation de son coefficient cryoscopique à la présence de l'alcool qui entre dans sa préparation.

Quoi qu'il en soit, chacun de ces nombres peut être considéré comme une constante caractéristique de chaque produit.

D'autre part, en expérimentant sur des solutions titrées

pharmaceutiques d'un emploi fréquent, nous avons obtenu les résultats qui suivent :

Solution de chlorhydrate de morphine au $\frac{1}{1000}$. $\Delta = - 0^{\circ},022$

Solution de chlorhydrate de cocaïne au $\frac{1}{1000}$. $\Delta = - 0^{\circ},021$

Solution de chlorhydrate de narceïne au $\frac{1}{1000}$. $\Delta = - 0^{\circ},021$

Solution de sulfate basique de quinine $\frac{1}{1000}$. $\Delta = - 0^{\circ},026$

Solution de sulfate acide de quinine $\frac{1}{1000}$. $\Delta = - 0^{\circ},023$

Solution de sulfate de strychnine $\frac{1}{1000}$. $\Delta = - 0^{\circ},025$

Les abaissements des points de congélation sont ici relativement faibles en raison de la grande dilution des liqueurs. Ils sont voisins entre eux et ne peuvent donc servir qu'à reconnaître d'une manière approximative l'ordre de dilution de la liqueur, mais non sa composition.

§ 3. — Hydrolats.

Le Codex nomme *hydrolats*, des eaux chargées, par distillation, des principes volatiles des végétaux.

Leur préparation se fait soit par distillation à feu nu, soit par distillation à la vapeur.

Leur composition chimique est encore très obscure, leur élément principal est le plus souvent une huile essentielle. On y rencontre généralement aussi différents dérivés aromatiques, des acides et des bases volatiles,

tels que les acides prussique, valérianique, benzoïque, etc., l'ammoniaque même.

En plus de ces principes, ils contiennent encore des produits organiques, complexes, trop indéfinis, pour être caractérisés.

En général, la proportion des corps dissous dans les eaux distillées pharmaceutiques, est toujours très faible.

Si nous expérimentons les hydrolats préparés par *distillation à la vapeur*, nous trouvons pour Δ les valeurs suivantes :

Eau de fleur d'oranger (du pays)	$\Delta = -1^{\circ},41$
Eau de fleur d'oranger (du Midi)	$\Delta = -1^{\circ},42$
Eau de menthe	$\Delta = -1^{\circ},42$
Eau de roses	$\Delta = -1^{\circ},38$
Eau de mélisse	$\Delta = -1^{\circ},39$
Eau de tilleul	$\Delta = -1^{\circ},40$

Avec les hydrolats préparés par *distillation à feu nu*, nous avons :

Eau de laurier-cerise (du pays)	$\Delta = -1^{\circ},68$
Eau de laurier-cerise (du Midi)	$\Delta = -1^{\circ},66$
Solution d'acide cyanhydrique $\frac{0,50}{1.000}$	$\Delta = -0^{\circ},21$
Eau de valériane	$\Delta = -1^{\circ},70$
Eau de tilleul	$\Delta = -1^{\circ},68$
Eau de cannelle	$\Delta = -1^{\circ},72$
Eau de fenouil	$\Delta = -1^{\circ},66$

Il est intéressant de constater que les coefficients cryoscopiques des hydrolats officinaux varient entre des limites assez restreintes, entre $-1^{\circ},38$ à $-1^{\circ},72$. Nous noterons la différence sensible entre les eaux dis-

tillées à la vapeur dont le coefficient oscille entre $-1^{\circ},38$ et $-1^{\circ},42$, alors que les eaux distillées à feu nu, plus chargées de principes, ont un coefficient nettement supérieur, s'échelonnant entre $-1^{\circ},66$ et $-1^{\circ},72$.

La détermination du point cryoscopique de la solution d'acide cyanhydrique au titre de l'eau de laurier-cerise du Codex montre l'influence apportée par les éléments supplémentaires qui entrent dans la composition de l'hydrolat de laurier-cerise en particulier et par extension des autres hydrolats.

Eaux minérales.

Par extension, nous avons été amenés à nous intéresser aux eaux minérales pharmaceutiques. Ces solutés aqueux, complexes, plus ou moins dilués, de substances minérales, occupent une place importante en thérapeutique, et de nombreux auteurs nous ont précédé dans leur étude cryoscopique : MM. Depierris, Heitz, Esmonnier, Casciani, Viallier, etc.

MM. Chanoz et Doyon disent même que la détermination de Δ constitue un véritable état civil pour une eau minérale. Ils estiment tous que le point cryoscopique mieux que le coefficient de minéralisation, constitue une détermination plus intime et plus rationnelle, en qualifiant tout spécialement le tonus de l'eau.

Enfin M. le docteur Graux, dans un travail d'ensemble (1), donne les conclusions suivantes, que je tiens à citer avec quelques résultats :

1° Le point cryoscopique considéré comme expression

(1) GRAUX, *Cryoscopie des Eaux minérales*. Paris, Rousset, éditeur, 1907

de la pression osmotique est l'une des caractéristiques d'une eau minérale ;

2° Pour les eaux bicarbonatées sodiques, le point cryoscopique d'une eau minérale n'est pas proportionnel à sa minéralisation exprimée en bicarbonates ;

3° La méthode des dilutions permet de déterminer si une eau minérale est ou n'est pas ionisée ;

4° La majorité des eaux minérales françaises paraît se trouver à l'état de dissociation totale.

5° Il y a proportionnalité directe entre Δ et la composition de l'eau exprimée en sels anhydres et en mono-carbonates.

ÉCHELLE DES EAUX MINÉRALES

D'après leur point cryoscopique et d'après leur minéralisation

	MINÉRALISATION	POINT CRYOSCOPIQUE
Cauterets	0,2521	$\Delta = - 0,025$
Plombières (Dames)	0,2528	— 0,025
Évian (Cachat)	0,5108	— 0,024
Challes	1,1940	— 0,025
Vittel (Grande Source)	1,2185	— 0,030
Bussang (Salmade).	1,5414	— 0,102
Mont-Dore (Madeleine)	2,0801	— 0,100
Vals (Saint-Jean)	2,1510	— 0,065
Contrexéville (Pavillon)	2,3840	— 0,069
Saint-Galmier (Badoit)	2,8891	— 0,105
Royat (Saint-Mart).	4,4741	— 0,245
Pougues (Saint-Léger)	4,5289	— 0,158
Bourboule (Choussy)	5,0212	— 0,317
Vichy (Célestins)	8,2440	— 0,220
Châtel-Guyon (Gübler)	8,3986	— 0,338

Nous avons répété en partie ces déterminations et vérifié leur exactitude, dans les limites permises par des conditions d'expériences probablement un peu différentes.

Voici les nombres que nous avons trouvés :

Évian (Cachat)	$\Delta = - 0,022$
Vittel (Grande Source)	$= - 0,029$
Bussang (Salmade)	$= - 0,101$
Vals (Saint-Jean).	$= - 0,068$
Contrexéville (Pavillon)	$= - 0,071$
Saint-Galmier (Badoit)	$= - 0,104$
Royat (Saint-Mart)	$= - 0,240$
Pougues (Saint-Léger).	$= - 0,150$
Bourboule (Choussy)	$= - 0,320$
Vichy (Célestins).	$= - 0,234$
Châtel-Guyon (Gübler).	$= - 0,341$

Les divergences légères observées peuvent tenir à une variation facile à concevoir dans la constitution des eaux mises en expérience, constitution variable avec la date d'émission des échantillons. Nous pouvons conclure à une concordance générale satisfaisante.

Toutefois nous soulignerons ici la valeur de l'hypothèse de la présence d'hydrosels dans les eaux minérales, hypothèse qui, à notre avis, explique l'anomalie des paragraphes 2 à 5 des conclusions de M. Graux.

§ 4. — Sucs aqueux acides officinaux.

Les sucs aqueux acides sont constitués par des liquides complexes contenus dans les cellules végétales de la plupart des plantes, et plus particulièrement des fruits.

Ils sont caractérisés chimiquement par la présence d'un ou de plusieurs acides organiques, libres ou partiellement saturés, tels les acides citrique, tartrique, malique, oxalique, acétique, etc.

Ils contiennent des sels assez variés : tartrate, acide de potasse, bioxalate de potasse, etc., enfin, des principes colorants, aromatiques, extractifs, plus ou moins définis, des substances sucrées, des matières albuminoïdes végétales, etc.

Voici quelques coefficients cryoscopiques obtenus avec différents suc communs répondant aux caractéristiques du Codex.

1° Suc de groseilles, pesant au densimètre 1024	
à 15°	$\Delta = - 3^{\circ},66$
2° Suc de cerises, pesant au densimètre 1025	
à 15°	$\Delta = - 3^{\circ},67$
3° Suc de mûres, pesant au densimètre 1032 à	
15°	$\Delta = - 3^{\circ},58$
4° Suc de Nerpruns, pesant au densimètre 1036	
à 15°	$\Delta = - 3^{\circ},54$
5° Suc de coings, pesant au densimètre 1040 à	
15°	$\Delta = - 3^{\circ},48$
6° Suc de framboises, pesant au densimètre	
1042 à 15°	$\Delta = - 3^{\circ},62$

Nous constatons pour ces substances des variations peu considérables dans leurs coefficients cryoscopiques de $- 3^{\circ},48$ à $- 3^{\circ},67$.

Nous noterons que ces coefficients ne suivent pas proportionnellement les densités.

Ils semblent avoir un rapport étroit avec les quantités d'acides et de sels organiques (citrique, tartrique, malique, malonique, etc.) contenus dans ces préparations

et la variation s'accroît, en effet, d'après nos expériences, depuis le jus de coings qui est le moins acide jusqu'au suc de cerises qui est fortement chargé de principes acides.

§ 5. — Extraits fluides. — Solutions d'extraits.

1° Extraits fluides.

Ces préparations introduites récemment dans la Pharmacie française sont d'un emploi très fréquent et très apprécié.

Ils correspondent à un poids déterminé des plantes. Leur véhicule est constitué par un mélange en proportions variables, d'eau, d'alcool, de glycérine, qui tient en solution des quantités diverses de principes extractifs.

Voici quelques résultats obtenus :

Extrait fluide américain d'ergot de seigle . . .	$\Delta = -6^{\circ},6$
Ergotine Yvon —	$\Delta = -7^{\circ},12$
Extrait fluide — hamamelis V.	$\Delta = -6^{\circ},9$
Extrait fluide — hydrastis can	$\Delta = -6^{\circ},2$
Extrait fluide — kola	$\Delta = -7^{\circ}$
Extrait fluide — quinquina	$\Delta = -7^{\circ},12$

Cette catégorie de produits est intéressante par la valeur exceptionnellement élevée de l'abaissement cryoscopique qui varie entre $-6^{\circ},2$ et $-7^{\circ},12$.

Nous avons tout lieu de croire que la constitution du véhicule, mélange d'eau, d'alcool de glycérine, est la cause principale de l'élévation du point cryoscopique et que la substance médicamenteuse intervient comme un facteur insignifiant dans les variations de Δ . Ils se

différencient nettement des solutions d'extraits mous officinaux dans l'eau distillée.

Ainsi, si nous prenons les solutions d'extraits mous du Codex dans l'eau distillée à raison de $\frac{1 \text{ gr.}}{100}$ nous avons pour :

L'extrait d'opium	$\Delta = -2^{\circ},18$
L'extrait de quinquina	$\Delta = -1^{\circ},94$
L'ergotine	$\Delta = -2^{\circ},09$
L'extrait de gentiane	$\Delta = -2^{\circ},08$

2° Extraits.

1° Extrait d'opium Codex

(Pharmacie Centrale). Titre = 18 gr. 932 morphine p. 100

Solution à 5/100

Point cryoscopique = $-2^{\circ},26$

2° Extrait d'opium Codex. Titre = 14 gr. 750 morphine p. 100

Solution à 5/100

Point cryoscopique = $-2^{\circ},12$

La consistance était sensiblement la même pour les deux extraits et l'apparence, l'élasticité, l'odeur, la couleur semblaient identiques.

Alors que le premier extrait (acceptable) donnait $-2^{\circ},26$.

Le deuxième extrait (certainement insuffisant) donnait $-2^{\circ},12$, nombre légèrement différent du premier.

3° Extraits de quinquinas.

a) Extrait mou de quinquina

gris (Pharmacie-Centrale). Titrant 1 gr. 880 quinine p. 100

Solution à 5/100

Point de congélation = $-1^{\circ},92$

b) Extrait mou de quinquina

gris (autre provenance). Titrant 0 gr. 570 quinine p. 100

Solution à 5/100

Point de congélation = $-1^{\circ},96$

Dans cet exemple les deux résultats sont encore plus voisins pour deux produits dont l'un est excellent et dont l'autre est notoirement inférieur.

MÉLANGE FRAUDULEUX D'EXTRAITS.

Addition d'extrait de gentiane à l'extrait de quinquina.

Extrait de quinquina mou 2 gr. 50 (produit cryoscopé).

Extrait de gentiane 2 gr. 50 (— cryoscopé).

Eau distillée. 100 gr.

Point cryoscopique = $-2^{\circ},01$

Il est intéressant de constater ici que ce mélange frauduleux (artificiellement établi) donne un résultat : $\Delta = -2^{\circ},01$, qu'on eût pu prévoir par le calcul de la moyenne arithmétique des deux points de congélation des deux extraits soumis à l'expérience.

Quoi qu'il en soit, la méthode, sans permettre de donner des indications précises d'ordre spécifique, peut permettre de donner des classifications des différents produits.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTÉS AQUEUX OFFICINAUX

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

En remontant même jusqu'aux origines de la détermination du principe des conductibilités électriques des liquides, aucune application très spéciale ne semble avoir été faite dans le domaine pur de la pharmacie, et ce n'est que par intervalles et par lambeaux que nous retrouvons, dans les annales de la question, quelques résultats se rapportant au sujet proposé.

Nombreux cependant furent les physiciens de tous pays, qui s'intéressèrent vivement à ces recherches.

Nombreuses aussi sont dans les tables allemandes et françaises les listes des coefficients de conductibilités électriques, mais nous constatons que tous ces nombres intéressent des produits du domaine de la chimie pure

et que tous ont été pris en vue d'un intérêt surtout théorique.

En vérité, le nombre des produits chimiques employés en pharmacie est immense. Mais si ces éléments sont souvent employés à l'état de pureté selon des titres définis, conformément aux indications du Codex, le plus souvent encore ils se trouvent associés dans des formules complexes à des corps hétérogènes constituant des solutés de poids moléculaires spéciaux et doués de coefficients de conductibilité électrique très différents.

À côté des produits chimiques proprement dits, la pharmacie emploie une infinité de substances et médicaments actifs organiques issus du règne végétal et même du règne animal : hydrolats, sucs, sirops, décoctés, etc.

Cette dernière catégorie de produits particulièrement semble avoir été totalement négligée par la plupart de ceux qui se sont distingués par leurs travaux sur les conductibilités électriques et nous avons pensé qu'il pourrait y avoir un intérêt à diriger nos recherches de ce côté.

D'ailleurs, de même qu'il y a une dizaine d'années on a cherché à faire de la méthode cryoscopique une méthode d'analyse immédiate pour des produits complexes, tels que lait, vin, sang, sérum, urine, etc., de même actuellement des tendances identiques semblent s'accuser à l'égard de la méthode des conductibilités électriques.

Ici, on propose de s'intéresser dans l'analyse des vins à la recherche de la conductibilité moléculaire (1). Là on cherche à tirer des conclusions sur la valeur des coefficients obtenus avec le sérum du sang, etc. (2). Nos re-

(1) Perrin, Manouvrier.

(2) Dongier et Lesage, etc.

cherches coïncident donc avec une série de travaux similaires, mais nous ne pouvons dire que l'application de notre méthode aux différents groupes de produits étudiés constitue une indication immédiate absolue.

Nous dirons, de plus, qu'on aurait tort, comme on l'a fait pour la cryoscopie, de vouloir demander à la méthode plus qu'elle ne peut promettre, et cependant les modestes résultats que nous exposerons plus loin permettent de conclure qu'on peut néanmoins en attendre de réels services.

Nous avons étudié dans un chapitre spécial la recherche de la conductibilité électrique des solutions colloïdales.

Et enfin, nous avons été amenés à suivre les variations de conductibilité sur un certain nombre de solutions rendues radioactives au contact de tubes de sels radioactifs. Bien que nos faibles moyens ne nous aient pas permis de pousser bien loin nos recherches, les résultats que nous avons obtenus nous ont semblé assez intéressants pour ne pas les omettre dans cet exposé.

Les solutés que nous nous sommes proposé d'étudier sont très différents les uns des autres; tantôt ils sont constitués par des électrolytes type, tantôt par des non-électrolytes.

Parfois leur conductibilité est très grande, parfois elle est très faible, cependant tous les résultats ont leur intérêt car ils permettent de pénétrer plus intimement dans la connaissance des produits expérimentés.

Pour toutes nos recherches, nous nous sommes longuement inspiré des nombreux documents publiés par les maîtres les plus autorisés.

Avec M. Foussereau (1) qui nous fait suivre la variation de la conductibilité avec l'altération de la liqueur.

Avec M. Chroustchoff (2) dont la méthode montre les différences des conductibilités qui accompagnent les doubles décompositions.

Avec M. Kohlrausch (3) et M. Ostwald (4) qui nous donnent déjà une longue liste de coefficients de conductibilité intéressant les acides organiques et qui inaugurent une méthode personnelle.

Puis avec M. Bouty (5) qui critique les méthodes et résultats précédemment donnés, et décrit une méthode nouvelle d'une sensibilité et d'une précision extrêmes, et publie sur ce sujet de longs mémoires et de nombreuses déterminations.

Enfin M. D. Berthelot dont les publications très scrupuleuses et très précises constituent un apport considérable dans la question.

Nous retrouverons aussi, épars dans les publications scientifiques françaises et étrangères, quelques documents spéciaux que nous rappellerons au cours de notre travail.

(1) FOUSSEREAU, *Annales physique et chimie*, 6^e série, t. XI, p. 383; t. XII, p. 393, 553.

(2) CHROUTSCHOFF, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1003, 1100, 1161.

(3) KOHLRAUSCH, *Annales physique et chimie*, 6^e série, t. XIV, p. 54.

(4) OSTWALD, *Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 225; t. XXXII, p. 300, *Zeitschrifts für physik. Chem.*, t. III, p. 170.

(5) BOUTY, *Annales physique et chimie*, 6^e série, t. III.

CHAPITRE II

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Théoriquement on sait que, dans des conditions physiques identiques, à une même solution définie d'un corps quelconque correspond un coefficient de conductibilité électrique absolu et invariable, ou mieux, encore, une constante caractéristique.

De plus, toute modification produite dans la composition de la solution (toutes autres conditions restant fixes) apporte un trouble dans ce coefficient et dans cette constante.

Pratiquement, nous allons donc chercher comment se comportent, à l'égard de ces principes, nos solutés aqueux officinaux.

Avant d'entreprendre ces recherches, nous avons jugé très important de nous fixer dans le choix de la méthode à adopter pour ces expériences. Nous avons d'abord étudié et pratiqué les deux méthodes généralement usitées :

1° Celle dite de Kohlrausch (1), où la décomposition électrolytique est supprimée par l'emploi des courants alternatifs, et où le zéro est obtenu par le silence d'un téléphone convenablement disposé au point de mesure.

(1) KOHLRAUSCH, *Annales physique et chimie*, XIV, p. 41. — *Wied Annalen*, t. VI, p. 15, p. 145-210.

2° Celle employée couramment (1) par MM. Bouty et Berthelot, dans leur longue série d'intéressantes déterminations, où le phénomène de polarisation est annulé par une disposition ingénieuse d'électrodes spéciales de Paalzow où le zéro est lu d'une façon très exacte, à l'électromètre capillaire de Lippmann.

MM. Bouty et Foussereau (2) ont montré que par la méthode des courants alternatifs, dans des expériences consécutives et dans des conditions aussi identiques que possible, les résultats pour une même solution pouvaient varier de $\frac{1}{50}$ et que pour des solutions très étendues ils pouvaient même être illusoires. De plus, on ne peut oublier que les lames de platine servant d'électrodes sont, en certains cas, attaquées par les électrolytes. Cependant, on doit reconnaître qu'elle est très expéditive, et c'est là probablement la raison qui l'a maintenue en faveur, en certains laboratoires.

Avec la méthode de MM. Bouty et Berthelot, ces inconvénients sont écartés ; mais il faut opérer avec les précautions les plus minutieuses, car, en raison même de l'extrême sensibilité de l'électromètre, les moindres erreurs sont rendues perceptibles. Pour donner toute l'exactitude désirable à nos résultats, c'est cette méthode que nous avons choisie.

Voici le dispositif de M. Bouty (3), adapté spécialement par M. D. Berthelot (4) d'après la description suivante :

(1) BOUTY et BERTHELOT, *Comptes rendus Académie des Sciences*, t. LXXXIII, p. 197.

(2) BOUTY et FOUSSEREAU, *Journal de physique*, 2^e série, t. IV, p. 419, 1885.

(3) JAMIN et BOUTY, *Cours de Physique*, 4^e édition, t. IV, p. 201.

(4) BERTHELOT, Thèse sur la *Neutralisation des acides et des bases*, 1891.

« Sur le circuit d'une pile P (fig. 2) à courant constant (circuit primaire), on intercale la résistance inconnue BC ainsi qu'une résistance connue à laquelle on compare la précédente.

Désignons par :

e la différence de potentiel aux points B et C;

r la résistance inconnue;

i l'intensité du courant.

Nous avons $e = ir$.

Semblablement entre D et E.

Nous avons :

$$e' = ir'$$

d'où :

$$\frac{r}{r'} = \frac{e}{e'} \quad (\text{formule 1})$$

Il suffit de comparer les différences de potentiel e et e' . On mesure chacune d'elles en lui opposant une différence de potentiel connue, que l'on fait varier jusqu'à égalité constatée à l'électromètre.

Pour avoir une différence de potentiel variable à volonté et connue à chaque instant, M. Bouty fait passer le courant d'une pile P' (circuit secondaire) à travers les boîtes de résistances R et R' de 10.000 ohms chacune.

Aux extrémités de R, s'attachent les fils de la dérivation opposée à la dérivation BC des flacons électrodes.

Un électromètre e est placé sur le trajet. Supposons toutes les clefs de la boîte R fermées; celles de R' ouvertes.

La résistance comprise entre les deux points de dérivation est nulle, par suite, la différence de potentiel opposée à celle des points B et C est nulle aussi.

Ouvrons une clef, soit la clef 500, sur la boîte R et fermons la clef correspondante en R', la résistance du circuit P' ne sera pas changée, et toujours égale à

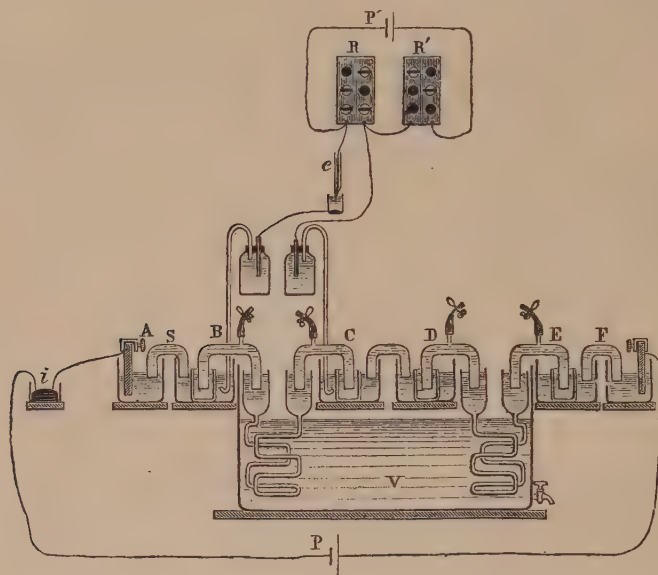


FIG. 2.

1.000 ohms, mais nous aurons introduit entre les points de dérivation une différence de potentiel de $\frac{500}{10.000}$ soit $\frac{1}{20}$ de la force électromotrice de la pile. En déplaçant aussi méthodiquement les clefs, on ramène l'électromètre au zéro. La différence de potentiel introduite représente $\frac{1}{10.000}$ de Daniel qu'on lit directement sur la boîte. Tel est le principe de la méthode (1) ».

(1) (Thèse de M. D. BERTHELOT, 1891, *loco citato*, figure 2).

Les piles employées P et P' sont des piles constantes de Daniel, un élément pour chaque circuit.

Nous nous sommes servis comme instrument de mesure d'un électromètre capillaire de Lippmann sensible au $\frac{1}{10.000}$ de volt.

Le courant de la pile P est introduit par une lame de zinc amalgamé dans un bocal A rempli d'une solution de sulfate de zinc communiquant par un siphon avec un second bocal B rempli de la même solution de sulfate de zinc. Les autres vases, C, D, E, F, sont remplis de la même solution.

Dans les vases B et C plongent deux vases poreux remplis de la dissolution dont on veut mesurer la résistance. Ces vases poreux communiquent par des siphons gros et courts avec un tube spiral contourné un grand nombre de fois sur lui-même, de manière à avoir une grande longueur. Ce tube spiral est plongé dans un vase V rempli d'eau courante entretenue autant que possible à la même température au cours des expériences.

Entre les points D et E, se trouve disposé d'une façon identique un second tube spiral constituant la résistance liquide qui sert de comparaison :

Une dissolution de chlorure de potassium pur au $\frac{1}{100}$ équivalent par litre.

Les différences de potentiel sont prises aux points B et C, d'une part D et E de l'autre, à l'aide des flacons électrodes de M. Boufy.

Ces flacons, remplis de la même solution de sulfate de zinc, sont à trois tubulures.

Par l'une passe un cylindre en zinc amalgamé, par la seconde un tube à dégagement, rempli du même liquide que l'on plonge dans l'un des bocalx et qui détermine le point du circuit principal où se fait l'une des prises de potentiel.

Par la troisième passe un tube muni d'un robinet hermétique permettant, par pression ou par aspiration, de remplir exactement le système de la solution de sulfate de zinc, et d'éviter soigneusement tout défaut de continuité.

Les flacons électrodes sont rattachés l'un à un pôle de l'électromètre, l'autre à une borne des boîtes de résistance; l'autre pôle de l'électromètre est réuni à la borne libre des boîtes de résistance accouplées.

Il importe de disposer les flacons électrodes de telle façon que lorsqu'on procède aux mesures, le courant du circuit P soit dirigé en sens inverse du circuit P'; on évitera ainsi l'électrolyse dans la cuvette à eau acidulée de l'électromètre, ce qui mettrait hors de service l'appareil par suite de la formation d'une couche d'oxyde de mercure dans la partie capillaire (très important).

L'appareil est ainsi prêt à fonctionner. Mais, avant de procéder aux expériences, on s'assurera qu'il n'existe aucune différence de potentiel accidentelle entre les deux flacons électrodes. Pour cela, on les place côte à côte, de manière à prendre le potentiel en un même point du circuit, et on oppose une force électromotrice nulle. L'électromètre doit rester au zéro.

Pour faire une mesure, les contacts des parties métalliques étant parfaitement établis et d'autre part l'isolement de toutes les parties du circuit, vases et fils, étant

soigneusement assuré, on porte les flacons électrodes en B et C, on mesure e ; puis, en D et E, on mesure e' .

On mesure une deuxième fois e et e' et on doit trouver des nombres sensiblement égaux aux premiers.

Une nouvelle mesure répétée, en remplissant avec le même liquide les deux siphons et les deux tubes spiraux, donne la résistance $\frac{r'}{r_1}$ du premier tube spiral par rapport au second. Toutes les résistances trouvées seront divisées par ce coefficient dont il est facile de connaître la valeur à moins de $\frac{1}{1.000}$.

La dissolution étalon de chlorure de potassium étant disposée en DE, le liquide à mesurer sera placé en BC.

On ne devra avoir aucune crainte d'erreur, du fait de la diffusion de la solution de sulfate de zinc à travers les vases poreux : 1° en renouvelant la solution étalon à chaque série d'expériences ; 2° en ne prolongeant pas au delà de quelques heures la durée d'une série de mesures.

A chaque nouvelle recherche, les vases poreux, siphons, tubes seront soigneusement lavés, d'abord à l'eau distillée, puis rincés avec le liquide à mettre en expérience. Le lavage à l'eau distillée des tubes devra être assuré d'une façon aussi parfaite que possible par un courant prolongé d'eau distillée, envoyé sous forte pression à l'aide d'une grosse poire en caoutchouc s'adaptant à un bouchon de caoutchouc fermant hermétiquement l'une des extrémités du tube spiral.

Toutes les solutions ont été préparées récemment et très soigneusement titrées.

Nous avons choisi la conductibilité d'une solution de chlorure de potassium à $\frac{1}{100}$ d'équivalent par litre comme unité de conductibilité et pour toutes les mesures, la température a été sensiblement de 18°.

Nous signalerons l'importance du choix de l'eau distillée (1) pour la préparation des solutions. Théoriquement l'eau distillée chimiquement pure est extrêmement peu conductrice (2), mais en fait la conductibilité propre est environ de 0,0015, c'est-à-dire 750 fois plus petite que celle du chlorure de potassium au $\frac{1}{100}$ d'équivalent.

Cette conductibilité effective résulte de l'impossibilité où l'on est d'avoir l'eau chimiquement pure, exempte soit de traces d'acide carbonique, soit de gaz ammoniac, soit de toute trace de substance conductrice (3). Il est facile d'en tenir compte dans les résultats et d'ailleurs, la solution de chlorure de potassium qui est notre unité de comparaison ayant la même tare, l'importance de cette erreur est amoindrie lorsqu'on lui compare des solutions dont la conductibilité est du même ordre de grandeur.

CALCUL

La formule (1)

$$\frac{r}{r'} = \frac{e}{e'}$$

est établie en fonction des résistances.

(1) *Annales physique et chimie*, t. V, p. 333, t. XIV, p. 71.

(2) KOHLRAUCH et HEYDWEILLER, *Wied-Ann.*, t. LIII, p. 209.

(3) D'après M. Pellet, la conductibilité serait due à la silice colloïdale.

Les conductibilités étant l'inverse des résistances, on a d'autre part :

$$\frac{r}{r'} = \frac{C}{C'}$$

d'où :

$$\frac{C'}{C} = \frac{e}{e'} = \frac{n}{n'} \quad (\text{formule 2})$$

n et n' désignant les résultats du tube étalon et du tube d'expérience.

C' désignant le coefficient de conductibilité de la solution étalon de chlorure de potassium choisie au $\frac{1}{100}$ d'équivalent (1) sera donc égale à 1, d'après le tableau de M. D. Berthelot, ou à 0,107, toutes les fois que la solution étalon aura été choisie au $\frac{1}{1.000}$ d'équivalent par litre.

Nous avons été amenés à choisir ces deux titres de solution étalon pour permettre de comparer des solutions du même ordre de concentration.

Dans les expériences les deux tubes spiraux n'étant pas exactement de même longueur, il était nécessaire de prendre le rapport de leur résistance tous les deux étant remplis de même liquide étalon.

Nous avons trouvé :

$$\frac{\text{Tube A à chlorure de potassium}}{\text{Tube B expérimenté.}} = 1,142$$

Nous devons donc multiplier la conductibilité trouvée à la formule (2) par ce nombre constant.

(1) Tableau p. 16, Thèse de M. D. Berthelot.

Nous obtenons comme formule définitive de la conductibilité des substances dans nos expériences :

$$C = C' \frac{n}{n} \times 1.142$$

La température de toutes les expériences a été de 14°.

CHAPITRE III

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

1° Solutions aqueuses officinales de non-électrolytes ;

2° Solutions aqueuses officinales d'électrolytes ;

3° — de sirops officinaux ;
— de sucres officinaux ;
— d'extraits officinaux ;

4° Eaux distillées et eaux communes ;

Hydrolats ;

Eaux minérales ;

5° Colloïdes : médicaments colloïdaux ;

— eaux minérales et colloïdes ;

6° Expériences sur l'influence de la radioactivité sur la conductibilité électrique des solutés aqueux.

§ 1. — Conductibilités électriques des solutions aqueuses de non-électrolytes officinaux.

Voici nos résultats pour un certain nombre de ces substances :

Eau chloroformée du Codex C = 0,0886

Eau camphrée du Codex. C = 0,0808

Eau iodée du Codex	C = 0,0714
Solution de formol du Codex	C = 0,03310
Solution de saccharine $\frac{N}{100} : \frac{1,83}{1.000}$	C = 0,0248
— saccharose $\frac{N}{100} : \frac{3,42}{1.000}$	C = 0,0106
— glucose $\frac{N}{100} : \frac{1,80}{1.000}$	C = 0,0100
— lactose $\frac{N}{100} : \frac{3,60}{1.000}$	C = 0,0115
Trional, solution à $\frac{N}{100}$ équiv. $\frac{2,42}{1.000}$	C = 0,0290
Antipyrine, solution à $\frac{N}{100}$ équiv. $\frac{1,87}{1.000}$	C = 0,0232
Pyramidon, solution à $\frac{N}{100}$ équiv.	C = 0,0228
Urée, solution à 1 gramme p. 1.000.	C = 0,0063
Solution au $\frac{1}{100}$ de glycérine de Price chimi-	
quement pure à 30°.	C = 0,0850
Solution au $\frac{1}{100}$ de glycérine commerciale	
à 30°.	C = 0,1306
Solution au $\frac{1}{100}$ de glycérine industrielle	
blonde à 28°, dite glycérine russe	C = 0,566

Les résultats précédents montrent la faible conductibilité des différents solutés de non-électrolytes qui ne doivent même cette conductibilité qu'à des impuretés probables. Les expériences portant particulièrement sur les trois derniers échantillons de glycérine pure, commerciale et industrielle montrent très apparemment que la conductibilité du produit est en relation inverse de sa pureté.

§ 2. — **Conductibilités électriques de solutions aqueuses d'électrolytes officinaux.**

Si nous expérimentons sur les solutés électrolytiques inscrits au Codex, nous trouvons :

Liqueur de Labarraque	C = 1,2906
— Fowler	C = 1,0555
— Pearson	C = 0,3148
-- Van Swieten	C = 0,0592
Eau boriquée du Codex 3 100	C = 0,1726
Acétate d'ammoniaque du Codex	C = 1,1100

Les coefficients ainsi obtenus pour des solutions de formule parfaitement définie peuvent être donnés comme une constante caractéristique de leur valeur.

D'autre part, si nous expérimentons des solutions médicamenteuses simples titrées, nous avons :

Solution au $\frac{1}{100}$ de chlorhydrate de morphine (marque Smith).
C = 1,415.

Solution au $\frac{1}{100}$ de chlorhydrate de morphine (P. C).
C = 1,393.

Solution au $\frac{1}{100}$ de chlorhydrate d'héroïne (marque Merck).
C = 1,490.

Solution au $\frac{1}{100}$ de dionine (chlorhydrate d'éthylmorphine).
C = 1,399.

Solution au $\frac{1}{100}$ de chlorhydrate de cocaïne (Merck).
C = 1,528.

Les nombres précédents étant très voisins les uns des autres, on voit que les coefficients de conductibilité électrique peuvent indiquer approximativement le degré de dilution des liqueurs, mais ne suffisent pas pour reconnaître la nature chimique des solutions pharmaceutiques de propriétés différentes.

Pour la même raison nous donnerons, à titre de document simple, les coefficients de conductibilité électrique des solutions médicamenteuses suivantes :

Sel de Seignette :

$$\text{Solution à } \frac{N}{100} \text{. Equiv.} = \frac{2^{\text{gr}},82}{1.000}.$$

$$C = 1,622.$$

Phosphate acide de soude :

$$\text{Solution à } \frac{N}{100} \text{. Equiv.} = \frac{3^{\text{gr}},58}{1.000}.$$

$$C = 1,472.$$

Benzoate de soude de benjoin :

$$\text{Solution à } \frac{N}{100} \text{. Equiv.} = \frac{1^{\text{gr}},44}{1.000}.$$

$$C = 0,583.$$

Benzoate de soude du commerce :

$$\text{Solution à } \frac{N}{100} \text{. Equiv.} = \frac{1^{\text{gr}},44}{1.000}.$$

$$C = 0,575.$$

Sulfate de spartéine :

$$\text{Solution à } \frac{N}{100} \text{. Equiv.} = \frac{4^{\text{gr}},22}{1.000}.$$

$$C = 1,624.$$

Urate de soude :

$$\text{Solution au } \frac{1}{1.000}.$$

$$C = 0,375.$$

Azotate d'urée :

Solution au $\frac{1}{1.000}$.

C = 1,382.

Acide urique :

Solution au $\frac{1}{1.000}$.

C = 0,024.

Acide hippurique :

Solution au $\frac{1}{1.000}$.

C = 0,031.

On voit, par ces deux derniers nombres, combien ces solutions d'acides organiques sont moins bonnes conductrices que les solutions des sels.

§ 3. — Sirops officinaux. Sucres officinaux. Extraits officinaux.

Sirops.

Pour l'exactitude et la commodité des manipulations, nous avons mesuré non les sirops eux-mêmes, mais des solutions de sirops composées de :

Sirop	25 cmc.
Eau distillée pure.	75 —

Les sirops se classent, au point de vue des résultats obtenus, en 3 groupes :

1° *Sirop dont la base n'est pas un électrolyte.*

Solution de sirop de sucre du Codex au $\frac{1}{4}$.

Nous avons eu : $C = 0,085$.

Solution de sirop de gomme du Codex au $\frac{1}{4}$.

$C = 0,069$.

Solution de sirop de codéine du Codex au $\frac{1}{4}$.

$C = 0,076$.

Solution de sirop d'éther du Codex au $\frac{1}{4}$.

$C = 0,052$.

2° *Sirop dont la base est constituée par des électrolytes.*

Solution au $\frac{1}{4}$ de sirop de lactophosphate de chaux du Codex.

$C = 2,027$.

Solution au $\frac{1}{4}$ de sirop de phosphate acide de chaux du Codex.

$C = 2,230$.

Solution au $\frac{1}{4}$ de sirop de chlorhydrophosphate de chaux du Codex.

$C = 2,410$.

Solution au $\frac{1}{4}$ de sirop de cerises du Codex.

$C = 1,642$.

Solution au $\frac{1}{4}$ de sirop de groseilles du Codex.

$C = 1,620$.

Solution au $\frac{1}{4}$ de sirop de mûres du Codex.

$$C = 1,440.$$

Solution au $\frac{1}{4}$ de sirop de citron du Codex.

$$C = 1,854.$$

3° *Sirops mixtes.*

Solution au $\frac{1}{4}$ de sirop de valériane du Codex.

$$C = 0,160.$$

Solution au $\frac{1}{4}$ de sirop de quinquina du Codex.

$$C = 0,172.$$

Solution au $\frac{1}{4}$ de sirop d'écorces d'oranges amères du Codex.

$$C = 0,128.$$

Les tableaux précédents montrent l'intérêt des résultats trouvés.

Le premier groupe, dont la base n'est pas une solution d'électrolyte, présente de faibles coefficients de conductibilité électrique sensiblement voisins et variant de $C = 0,05$ à $C = 0,08$.

Le deuxième groupe, dont la base est constituée par des mélanges d'électrolytes sels et acides minéraux ou organiques, s'en différencie très nettement par des coefficients beaucoup plus élevés qui sont évidemment en rapport direct avec les coefficients de conductibilité électrique des composants.

Le troisième groupe de sirops mixtes, dont la base est en général une solution d'extraits ou des décoctés, se groupe autour de coefficients moyens, intermédiaires, entre ceux des deux grandes classes précédentes.

La méthode nous donne donc, ici, des indications générales intéressantes.

Sucs.

Si, par exemple, nous prenons différents sucs officinaux, tels que les sucs de groseilles, de cerises, de mûres, de coings, de framboises, etc., préparés conformément aux indications du Codex, et si nous cherchons leur coefficient de conductibilité, nous obtenons les résultats suivants :

Produits provenant de la Pharmacie centrale de France.

Suc de groseilles	Densité = 1.024	C = 12,810
— cerises	— = 1.026	C = 11,404
— mûres	— = 1.032	C = 9,208
— nerprun	— = 1.036	C = 9,942
— framboises	— = 1.042	C = 10,100
— coing.	— = 1.040	C = 8,696

Nous constatons qu'aucune relation n'existe entre les densités et les coefficients trouvés. Les fortes conductibilités sont dues à la présence d'une forte proportion de sels et d'acides organiques. Les écarts de coefficient sont relativement assez considérables d'un suc à l'autre ; mais nous avons, d'autre part, constaté que pour un même suc, le suc de groseilles, le coefficient propre variait lui-même notablement, selon la provenance, la qualité, la maturité des fruits, etc.

Ainsi :

Suc de groseilles (provenance Dijon).	D. 1.026	C = 11,260
Suc de groseilles (provenance Nantes).	D. 1.020	C = 11,640

La méthode de ces conductibilités ne peut donc donner, avec ces produits, que des indications générales.

Extraits. Solutions aqueuses au $\frac{1}{100}$.

En opérant de même sur cette catégorie de produits, nous avons pour leurs solutions au 1/100 les indications suivantes :

Extrait mou d'opium (Codex)	C = 0,816
— de quinquina (Codex)	C = 0,820
— d'ergot (Codex)	C = 0,820
— de valériane (Codex)	C = 0,810

Les nombres très voisins ainsi trouvés nous montrent que, dans le cas de solutions officinales d'extraits, la méthode donne un renseignement générique, mais ne permet aucune distinction spécifique.

§ 4. — **Eaux.**

1° Eau distillée et eaux communes.

L'eau distillée n'est pas conductrice lorsqu'elle est chimiquement pure et exempte de gaz en dissolution (1). Toutefois, en pratique, on constate qu'elle est très légèrement conductrice et peu d'explications satisfaisantes semblent avoir été données.

Certains auteurs prétendent que cette légère conductibilité est due à des traces infimes soit de silice, soit

(1) FOUSSEREAU, *Comptes rendus* XCIX, 80.

de sels métalliques provenant des récipients avec lesquels elle a pris contact.

Quoi qu'il en soit, si nous cherchons à calculer la conductibilité de l'eau distillée, nous constatons qu'il suffit d'ajouter des traces d'impuretés quelconques à un volume même relativement grand d'eau pure pour voir cette conductibilité, qui était presque nulle devenir très sensible après cette addition.

Cette constatation nous amena à prévoir l'intérêt que pouvait présenter l'examen d'une assez grande variété d'eaux au point de vue de leur conductibilité électrique.

Pour la recherche de la conductibilité des eaux diverses expérimentées en raison de l'ordre de leur dilution nous avons choisi comme terme de comparaison la solution de chlorure de potassium au $\frac{1}{1000}$ d'équivalent par litre, dont la conductibilité propre est égale à 0,107 (la conductibilité de la solution de KCl à $\frac{1}{100}$ d'équivalent par litre étant prise comme unité).

D'abord, nous avons pris comme échantillon une eau distillée du laboratoire.

Elle était depuis quelques semaines dans un vase spécial émaillé à l'abri des poussières du dehors, mais certes en contact avec les émanations gazeuses diverses provenant des réactions obtenues dans la salle. Les résultats trouvés ont été les suivants.

Tube étalon A : KCl = 0,0745. . . résist. en ohms. 170 ohms

Tube B : Eau d'expérience 10.970 ohms

D'où :

$$C = 0,107 \times 1,142 \times \frac{170}{10.970} = 0,00189$$

D'autre part, l'eau distillée qui a servi pour nos solutions d'expérience, et préparée spécialement avec toutes précautions, a donné un résultat encore plus faible :

$$C = 0,00148$$

chiffres en concordance sensible avec les coefficients de conductibilité des meilleures eaux distillées essayées.

Les résultats pour les eaux communes sont non moins intéressants. Pour l'eau de Seine par exemple :

1° Un échantillon prélevé en juin 1907, la Seine étant en cours normal, a donné le coefficient suivant :

Tube étalon A : KCl = 0,0745	1.990 ohms
Tube B : Eau de Seine	9.110 ohms

D'où :

$$C = 0,107 \times 1,142 \times \frac{1.990}{9.110} = 0,0264$$

En raison des impuretés salines qu'elle contient, cette eau offre une conductibilité environ vingt fois aussi forte que l'eau distillée bien pure.

Le titre hydrotimétrique était 14°,6.

2° Un nouvel échantillon prélevé le 7 mars 1908 a donné :

Tube étalon A : KCl = 0,0745	2.360 ohms.
Tube B : Eau de Seine décantée	8.750 ohms.

D'où :

$$C = 0,107 \times 1,142 \times \frac{2.360}{8.750} = 0,0329$$

Le titre hydrotimétrique était 16°,2.

La Seine était en forte crue (eau très trouble).

3° Ayant, d'autre part, opéré sur un échantillon d'eau de Loire (prélevé à Blois) en juin 1907 (cours normal), nous avons eu :

Tube étalon A : $\text{KCl} = 0,0745 \dots\dots\dots 1.820 \text{ ohms.}$

Tube B : Eau de Loire $\dots\dots\dots 9.280 \text{ ohms.}$

$$C = 0,107 \times 1,142 \times \frac{1.820}{9.280} = 0,0230$$

Le titre hydrotimétrique était $14^{\circ},8$.

4° Avec un échantillon prélevé en novembre 1908 au moment où la Loire était en forte crue (eau trouble), nous avons eu :

Tube étalon A : $\text{KCl} = 0,0745 \dots\dots\dots 2.150 \text{ ohms.}$

Tube B : Eau de Loire (après décantation) $\dots\dots\dots 8.950 \text{ ohms.}$

D'où :

$$C = 0,107 \times 1,142 \times \frac{2.150}{8.950} = 0,0292$$

Le titre hydrotimétrique était $15^{\circ},6$.

5° Nous avons aussi choisi un échantillon d'eau de source à Blois, dite eau du Gouffre. Cette eau est rendue très impure par la promiscuité fâcheuse d'un égout en mauvais état que longe la canalisation défectueuse. Le prélèvement a été fait en une partie assez éloignée du point de départ de la canalisation (Fontaine Ave-Maria). Elle a donné (prélèvement de novembre 1907) :

Tube étalon A : $\text{KCl} = 0,0745 \dots\dots\dots 3.960 \text{ ohms.}$

Tube B : eau du Gouffre. $\dots\dots\dots 7.140 \text{ ohms.}$

$$C = 0,122 \times \frac{3.960}{7.140} = 0,0702$$

Le titre hydrotimétrique était $36^{\circ},4$.

6° Enfin, nous avons prélevé à Blois un échantillon d'eau provenant du coteau Saint-Nicolas et alimentant l'hôpital de Blois. Cette eau fortement calcaire a donné :

Tube étalon A : $\text{KCl} = 0,0745$ 3.750 ohms.

Tube B : (eau précédente) 7.350 ohms.

$$C = 0,122 \times \frac{3.750}{7.350} = 0,0622$$

Le titre hydrotimétrique était 40°,1;

Les résultats précédents montrent qu'il n'y a pas une proportionnalité exacte entre les indications de conductibilité et les chiffres de l'hydrotimètre.

Il n'y a rien là qui doive nous étonner, car l'hydrotimètre indique surtout la présence des sels calcaires et beaucoup d'eaux communes peuvent renfermer des sels alcalins en proportion notable. Comme ces sels alcalins sont plus conducteurs que les sels calcaires en solutions étendues, cette différence dans les conductibilités explique pourquoi il n'y a pas parallélisme entre les titres hydrotimétriques et les coefficients de conductibilité.

Plus l'eau est chargée de principes salins plus la conductibilité est forte.

Ainsi, tant pour l'eau de Seine que pour l'eau de Loire, les expériences 2 et 4 montrent que les eaux prélevées au moment de fortes crues sont plus conductrices.

De même, l'expérience 5 montre que des eaux de sources contaminées sont douées d'une conductibilité électrique assez considérable.

On voit par là l'utilité pratique que peut offrir la mesure des conductibilités électriques dans des cas de ce genre.

2^o Eaux distillées pharmaceutiques.

Le Codex désigne, sous le nom d'eaux distillées ou hydrolats, les eaux chargées par distillation de principes volatils des végétaux.

Elles sont la plupart du temps préparées avec des plantes fraîches cueillies à des époques déterminées par le Codex. Quelques-unes font exception, car elles sont plus aromatiques lorsqu'on les obtient avec des plantes sèches. On procède par distillation à feu nu pour les plantes qui abandonnent difficilement leur principe aromatique : feuilles, bois, écorces, racines.

La distillation à la vapeur doit être toujours employée pour les fleurs, sommités fleuries, et même pour les feuilles, quand les substances volatiles qui doivent constituer l'hydrolat sont facilement altérées par la chaleur ou dans les conditions de la distillation ordinaire.

Les eaux distillées sont incolores et presque toujours limpides, sauf quelques rares exceptions : celles de cannelé et d'amandes amères sont rendues un peu opalescentes par la présence d'une petite quantité d'essence tenue en suspension.

Leur odeur et leur saveur, généralement assez prononcées, sont différentes pour chacune d'elles.

Leur composition chimique reste encore très obscure. L'élément principal est le plus souvent une huile essentielle soit à l'état libre, soit en combinaison avec l'eau. Mais on y rencontre aussi normalement des substances volatiles, particulièrement des acides organiques : l'acide cyanhydrique dans les eaux de laurier-cerise et d'aman-

des amères, l'acide valérianique dans l'eau de valériane, l'acide benzoïque dans l'eau d'amandes amères, l'acide cinnamique dans l'eau de cannelle, l'acide acétique dans l'eau de fleurs d'oranger; enfin, les acides anisique, mélissiques, etc. Certaines eaux distillées peuvent renfermer des bases volatiles: l'eau distillée de poivre renferme des traces d'ammoniaque. Toutes peuvent, en outre, tenir en dissolution des composés plus ou moins définis dérivés de ces divers éléments volatils, qui passent, eux aussi, avec la vapeur au moment de la distillation; ces substances organiques sont complexes: leur nature et leurs propriétés sont trop peu connues pour qu'on puisse les caractériser.

Nous signalerons aussi la possibilité de retrouver dans les eaux distillées certaines substances, même minérales qui peuvent passer à la distillation par un phénomène d'entraînement mécanique, dont l'acide borique donne un exemple remarquable.

Les eaux distillées sont des médicaments assez peu stables; exposées à l'action de l'air et de la lumière, elles subissent une décomposition qui frappe plus rapidement les eaux inodores que les eaux aromatiques. Elles deviennent très fréquemment acides et l'acide acétique particulièrement s'y rencontre surtout. Ce fait explique aussi la présence de sels minéraux chez celles qui ont été conservées dans des récipients métalliques et montre que les soins les plus scrupuleux doivent être apportés pour assurer leur conservation.

En somme, les substances en dissolution dans les eaux distillées sont toujours en très faibles proportions et leur présence est très aisément révélée par les réactifs chimiques spéciaux.

Nous inspirant des travaux d'Ostwald (1), des publications de M. Bouty (2) et surtout de M. D. Berthelot (3) sur ce sujet, nous avons pensé à envisager ces eaux distillées comme des solutions très étendues d'acides, ou de sels organiques, et à étudier leur conductibilités électriques par la méthode précédemment exposée.

L'intérêt est, en effet, considérable, car chacune de ces eaux semble avoir un coefficient de conductibilité tendant vers une moyenne fixe pour chaque variété, lorsque celles-ci ont été préparées avec soin et conformément aux indications du Codex.

Eaux distillées de laurier-cerise.

Ces hydrolats renferment surtout de l'acide cyanhydrique et une essence isomérique de l'essence d'amandes amères (aldéhyde benzoïque). Les recherches de Soubeiran, de M. Léger, de M. Marais indiquent des variations considérables dans les proportions de ces éléments principaux.

Le Codex exige le titre de 0 gr. 50 d'acide cyanhydrique par litre, pour ce médicament.

Avant d'étudier la conductibilité des eaux distillées de laurier-cerise, nous avons préparé une solution d'acide cyanhydrique pur dans l'eau distillée, soigneusement titrée à 0 gr. 50 par litre.

(1) OSTWALD, Conductibilité des acides organiques et de leurs sels. *C. R.*, t. CXII, 229, 388.

(2) BOUTY, *C. R.*, CX, 703, 1066.

(3) D. BERTHELOT, *C. R.*, CXII, 46, 230, 287, 335, 390.

Nous en avons cherché la conductibilité et nous avons trouvé :

Tube étalon : $\text{KCl} = 0,0745$. Résistance 850 ohms

Tube B (solution précédente) 10.250 ohms

$$C = 0,122 \times \frac{850}{10250} = 0,0101$$

Expériences sur des eaux distillées de laurier-cerise titrées de différentes provenances.

1° Eau de laurier-cerise du pays, préparée par moi-même en juillet 1907 (saveur franche) :

$$C = 0,0462$$

2° Eau de laurier-cerise du pays, préparée par moi-même, novembre 1907 (saveur âcre) :

$$C = 0,0498$$

3° Eau de laurier-cerise titrée (provenance Pharmacie centrale de France) :

$$C = 0,0505$$

4° D'autre part, nous avons procédé à l'expérience suivante. Ayant prélevé un échantillon n° 2, préparé normalement dans un appareil distillatoire métallique, nous l'avons redistillé dans un alambic en verre. L'hydrolat obtenu au titre légal a donné :

$$C = 0,0405$$

Les résultats précédents montrent que les coefficients de conductibilité électrique des eaux distillées de laurier-

cerise de diverses provenances sont voisins les uns des autres et mettent en évidence la différence de conductibilité d'une solution d'acide cyanhydrique de même titre qui est environ 5 fois plus faible.

Cependant, l'eau distillée de laurier-cerise, d'après sa description pharmacologique (Traité de Prunier), n'est qu'une solution d'acide cyanhydrique renfermant en solution une quantité plus ou moins considérable de substances aromatiques (huile essentielle, aldéhyde benzoïque), produits doués d'une conductibilité électrique insignifiante.

Nous ne pouvons expliquer cette anomalie, étant donné l'expérience n° 4, qui exclut la possibilité du passage de traces de sels métalliques dans la distillation, que par une légère décomposition de ces principes aromatiques en acides, en bases ou en sels volatils bons conducteurs, sous l'influence de la température distillaire.

Si nous expérimentons sur l'hydrolat d'amandes amères (provenance Pharmacie centrale de France), nous trouvons :

$$C = 0,2050$$

Ce résultat tend à confirmer nos conclusions précédentes. L'eau distillée d'amandes amères renferme une notable proportion d'acide benzoïque, des traces d'acide cyanhydrique (1). Cette eau distillée à feu nu subit une chauffe plus intense et les proportions de substances conductrices sont aussi plus considérables.

(1) Traité de pharmacologie de Prunier.

(Une proportion de 1 gr. 60 d'acide benzoïque par litre (Tables Landolt) justifie cette conductibilité.)

Eaux distillées de fleurs d'oranger.

Les eaux distillées de fleurs d'oranger répandues dans le commerce sont de valeur très variable.

Le Codex recommande expressément de la préparer par distillation à la vapeur en se servant de fleurs très récentes à peine ouvertes. L'eau ainsi obtenue possède une saveur douceâtre, neutre et est douée d'un parfum très intense et très délicat. Elle doit être particulièrement exempte de toute odeur ou saveur empyreumatique. Sa conservation est très difficile.

L'eau que nous essayons d'abord est celle que nous préparons nous-même, avec toutes les précautions requises, à l'aide de fleurs du pays, très soigneusement récoltées en juin.

1° L'hydrolat obtenu est très délicat et très riche en essence.

Conformément aux indications du Codex nous retirons 2 kilogrammes d'hydrolat pour 1 kilogramme de fleurs.

Sa conductibilité électrique est :

$$C = 0,0590$$

2° Avec une eau de fleurs d'oranger de très bonne qualité (provenance de Grasse) (saveur délicate), nous avons :

$$C = 0,0572$$

3° Avec une eau de fleurs d'oranger du commerce

(saveur aromatique forte, légèrement sûre), nous avons eu :

$$C = 0,0692$$

4° Eau de fleurs d'oranger de très bonne provenance (15 mois de date) (ayant subi la fermentation verte. Consistance filante, odeur fade).

$$C = 0,0720$$

Hydrolat de feuilles d'oranger (Midi).

Cette préparation, obtenue par distillation à la vapeur des feuilles d'oranger, a une saveur âcre et une odeur aromatique plus piquante mais beaucoup moins suave que l'eau de fleurs d'oranger.

Récemment préparée, elle donne :

$$C = 0,0252$$

Cette eau est particulièrement destinée à falsifier les eaux de fleurs d'oranger du commerce.

Son coefficient plus faible de conductibilité électrique est en rapport avec la faible quantité de substances aromatiques qu'elle renferme.

Son mélange en forte proportion dans l'eau de fleurs d'oranger de qualité ordinaire du commerce, est mise en évidence par la méthode.

En effet, une eau de fleurs d'oranger commerciale renfermant $\frac{1}{3}$ d'eau de fleurs

et $\frac{2}{3}$ d'eau de feuilles,

a donné :

$$C = 0,0376$$

Les conclusions à tirer de ces résultats sont les suivantes :

Les hydrolats types de fleurs d'oranger semblent avoir une conductibilité moyenne assez élevée, ce qui s'expliquerait par la présence d'acides volatils tels que l'acide acétique (1), qui prennent naissance par l'oxydation des principes aromatiques de la fleur.

L'augmentation appréciable du coefficient C de l'échantillon n° 4 nous semble se rapporter nettement à l'altération de ce produit. Des oxydations ou des fermentations complexes peuvent donner naissance dans son sein à des acides ou à des sels organiques indéterminés.

Ne voyons-nous pas la culture du coli-bacille en bouillon lactosé donner par la fermentation de l'acide lactique ?

Nous croyons qu'il est possible d'attribuer à une réaction de cet ordre la cause de l'augmentation de conductibilité dans ce cas spécial.

Enfin, nous avons déterminé les coefficients de conductibilité électrique d'un certain nombre d'hydrolats inscrits au Codex, préparés spécialement par moi, ou par les soins de la Pharmacie centrale de France.

Nous dressons, comme suit, le tableau de nos résultats.

1° HYDROLATS OBTENUS PAR DISTILLATION A LA VAPEUR

a) *Eaux de fleurs et sommités fleuries, fraîches.*

Hydrolat de fleurs d'oranger . . .	C = 0,0590
— roses.	C = 0,0286
— mélisse officinale. . .	C = 0,0420
— menthe officinale. . .	C = 0,0300

(1) Cauvet, Prunier, Audouard.

b) *Eaux de feuilles fraîches.*

Hydrolat de feuilles d'oranger . . .	C = 0,0253
— laurier-cerise	C = 0,0462

c) *Eaux de feuilles sèches et fruits.*

Hydrolat d'anis (semences)	C = 0,0980
— de fenouil (semences)	C = 0,0916
— de camomille (fleurs)	C = 0,0880
— de tilleul (fleurs).	C = 0,0850
— de melilot (fleurs)	C = 0,0800

2° HYDROLATS OBTENUS PAR DISTILLATION À FEU NU

a) *Eaux de feuilles fraîches.*

Hydrolat de laitue.	C = 0,0664
— plantain	C = 0,0580

b) *Eaux de plantes sèches, après macération.*

Hydrolat de valériane	C = 0,2096
— cannelle.	C = 0,1892
— badiane	C = 0,1760
— amandes amères.	C = 0,2050

Les considérations générales que nous suggèrent l'examen de ce tableau sont les suivantes :

Tous les hydrolats, sauf ceux de la dernière catégorie, ont un coefficient de conductibilité variant entre 1 et 9 centièmes, proportionnellement, nous semble-t-il, aux quantités d'acides ou de sels volatils aromatiques qu'ils renferment.

Ceux de la dernière catégorie, c'est-à-dire obtenus à feu nu à l'aide de plantes sèches macérées, s'en diffé-

rencient nettement par une conductibilité bien supérieure.

Ils correspondent à des plantes sèches, qui, par l'effet de leur dessiccation, renferment des principes définis, concrets et volatils, en quantité plus considérable qu'à l'état de plantes fraîches, l'acide valérianique pour la valériane, soit libre soit à l'état de sel volatil, les acides cinnamiques et benzoïques, libres ou à l'état de sel, pour la cannelle, les acides anisique et dérivés, pour la badiane, etc.

Souvent même, dit Cauvet, on retrouve en plus, dans certaines de ces eaux, des traces d'acide malique, provenant de l'oxydation de l'huile volatile.

3° Eaux minérales (conductibilités).

En dépit de toutes les analyses chimiques, les vertus médicinales et les propriétés physiologiques des eaux minérales présentent, encore aujourd'hui, un côté assez mystérieux, et il n'est pas douteux que leur structure moléculaire, qui échappe à nos recherches actuelles, soit l'une des causes des propriétés curatives toutes spéciales qui préoccupent l'opinion.

Nous avons vu, dans la première partie de ce travail, que la détermination du point cryoscopique d'une eau minérale constituait pour elle une constante caractéristique spécifique. Il est incontestable que la détermination de leur coefficient de conductibilité électrique doit apporter une contribution sérieuse pour la définition de leur état moléculaire.

Quelques auteurs ont abordé, en effet, ce sujet; des rares résultats ont été publiés, et encore intéressent-

ils plus particulièrement la discussion thérapeutique (1).

Ces résultats se rapportent à un très petit nombre d'eaux et ne peuvent être rapprochés en vue de conclusions générales.

Nous nous sommes attachés ici à appliquer la méthode très précise de MM. Bouty-Berthelot au groupe varié d'eaux minérales, dont nous avons établi le tableau dans la première partie de nos recherches.

Nous avons procédé sur des eaux récemment embouteillées, étant donné l'impossibilité où nous étions d'établir toutes nos déterminations sur les eaux naissantes.

La solution étalon de KCl a été choisie au $\frac{1}{100}$ d'équivalent, donnant lieu d'appliquer la formule :

$$C = 1,142 \times \frac{R'}{R}$$

TABLEAU COMPARATIF DES COEFFICIENTS DE CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES DES EAUX MINÉRALES EXPÉRIMENTÉES, DRESSÉ D'APRÈS LEUR ÉCHELLE DE MINÉRALISATION.

EAUX DE :	MINÉRALISATION	C = COEFFICIENT DE CONDUCTIBILITÉ
Cauterets	0,2521	C = 0,2030
Plombières (Dames). . . .	0,2528	C = 0,3290
Évian (Cachat)	0,5108	C = 0,4152
Challes	1,1940	C = 1,103
Vittel (Grande Source) . . .	1,2185	C = 1,0435
Bussang (Salmade)	1,5414	C = 2,019

(1) CHANOT et DOYON, *Journal physiol. et pathol. générales*, 15 mai 1903, p. 519.

EAUX DE :	MINÉRALISATION	C = COEFFICIENT DE CONDUCTIBILITÉ
Vals (Saint-Jean)	2,1510	C = 1,2587
Contrexeville (Pavillon). . . .	2,3840	C = 1,1787
Wittel (Salée)	2,7260	C = 1,6439
Saint-Galmier (Badoit)	2,8090	C = 1,961
Bourboule (Choussy)	5,0212	C = 5,540
Vichy (Célestins)	8,2440	C = 4,491
Châtel-Guyon (Gübler)	8,3980	C = 6,090
Vichy (Purgatif)	146,937	C = 34,292

Comme pour l'application de la méthode cryoscopique, nous constatons que le coefficient C varie dans le même sens que le taux de minéralisation, sans qu'il y ait toutefois proportionnalité exacte. Nous répéterons que les eaux minérales étant des solutions aqueuses complexes de sels minéraux plus ou moins dissociés et de conductibilités électriques souvent très différentes, un tel résultat était à prévoir.

Nous étudions plus loin plusieurs causes qui infirment très sérieusement la valeur du coefficient de conductibilité électrique des eaux minérales.

§ 5. — Colloïdes.

Certaines solutions de médicaments spéciaux qui ont pris droit de cité en thérapeutique nous ont semblé intéressants à étudier au point de vue conductibilité électrique.

Ce sont les médicaments colloïdaux.

Graham a donné le nom de *colloïdes* aux corps qui, mis en solution, ne peuvent pas dialyser. Ce terme a été

opposé à celui de *cristalloïdes*, destiné à désigner les substances qui, comme les sels, traversent facilement la membrane du dialyseur.

Il est toute une série de corps qui ne peuvent exister en solution dans l'eau qu'à l'état colloïdal : tels sont l'albumine, la gélatine, la pectine, la dextrine, etc.

A côté de ces corps, on en connaît d'autres, tels que le sulfure d'arsenic et divers sulfures métalliques, absolument insolubles dans l'eau, mais qu'on peut cependant obtenir en suspension, tellement fine et durable dans ce liquide qu'on peut se demander si on se trouve en présence d'une suspension de particules excessivement petites ou d'une véritable solution (1).

Une solution de sulfure d'arsenic colloïdal, par exemple, peut être constituée par des grains tellement petits que les microscopes les plus puissants ne permettent pas de constater l'existence de ces grains qui ont une grandeur de l'ordre du $\frac{1}{100.000}$ de millimètres. De même pour les solutions d'or colloïdal ou d'autres métaux colloïdaux. Mais en employant la méthode de l'ultramicroscope (éclairage latéral de la préparation au moyen d'un prisme permettant de donner aux particules existant dans la solution une luminescence propre), on voit que ces solutions se présentent sous la forme d'un semis de points lumineux, animé de mouvements browniens (2).

C'est pourquoi on définit actuellement les colloïdes : des suspensions de particules ultramicroscopiques.

(1) VICTOR HENRI et ANDRÉ MEYER, état actuel de nos connaissances sur les colloïdes. *Revue générale des sciences*.

(2) Méthode Siedentopf et Zsigmondi ; méthode Cotton et Mouton. Les ultra-microscopes et objets ultra-microscopiques.

Les solutions colloïdales sont donc des pseudo-solutions.

Préparation. — Les colloïdes minéraux se préparent de deux façons :

1° MÉTHODES CHIMIQUES. — Les méthodes chimiques s'appliquent :

a) *Aux hydrates* : L'hydrate de fer colloïdal, par exemple, s'obtient par dilution de l'éthylate ferrique dans un grand volume d'eau. Il se forme de l'alcool éthylique et l'hydrate de fer reste en solution colloïdale.

b) *Aux sulfures* : On fait agir l'hydrogène sulfuré sur une solution saline. On purifie par dialyse le colloïde obtenu.

Ainsi s'obtiennent les sulfures colloïdaux de fer, de cuivre, d'arsenic, etc.

c) *Aux métaux* : L'argent colloïdal chimique s'obtient, par réduction d'une solution de nitrate d'argent à l'aide d'une solution concentrée de sulfate de fer et de citrate de soude. Le liquide obtenu est purifié par dialyse.

L'or colloïdal s'obtient en réduisant lentement une solution de chlorure d'or par l'aldéhyde formique.

2° MÉTHODE PHYSIQUE. — La méthode physique n'est applicable qu'aux métaux colloïdaux. Elle consiste dans l'emploi de l'arc électrique qui, jaillissant entre deux lames d'un métal donné plongées dans l'eau, détermine une pulvérisation extrême, ultra-microscopique du métal des électrodes, et la formation d'un système colloïdal. Ce procédé est dû à Brédig (1).

Ces colloïdes physiques à l'état pur ne renferment absolument que le métal à l'état colloïdal et l'eau distillée.

(1) BRÉDIG, *Les Ferments métalliques*.

Pour l'usage thérapeutique, on procède à leur stabilisation et à leur isotonisation.

Propriétés électriques des colloïdes. — Une propriété absolument générale appartenant à tous les colloïdes, est leur charge électrique. Les granules ultra-microscopiques de toute solution colloïdale sont chargés d'électricité. Cette charge varie et en grandeur et en signe d'un colloïde à l'autre. On distingue ainsi les colloïdes en positifs et en négatifs. Les positifs, tels que le fer colloïdal, l'hémoglobine, la pepsine, la mucine etc., sont composés de granules, chargés d'électricité positive.

Les colloïdes négatifs, tels que l'argent, l'or, le platine, le palladium, le sulfure d'arsenic, le glycogène, la lécithine, l'amidon, l'albumine de l'œuf, etc., sont composés de granules chargés d'électricité négative.

Cette charge électrique est caractéristique de chaque colloïde, et c'est en grande partie d'elle que dépendent les réactions produites par les colloïdes.

D'ailleurs, dans une communication, faite le 13 avril 1908 à l'Académie des sciences, par MM. André Mayer et Ed. Salles, sur le transport électrique des colloïdes inorganiques, les faits suivants ont été vérifiés, en prenant le trisulfure d'arsenic comme exemple :

1° Le transport électrique comporte une certaine mise en train ;

2° L'action qui le détermine croît progressivement jusqu'à une certaine limite ;

3° Les granules colloïdaux semblent grossir et se ralentir, à l'extrémité de la colonne voisine de l'électrode de signe contraire, et au contraire, diminuer de grosseur, se désagréger et s'accélérer, à l'autre extrémité ;

4° Ces phénomènes sont corrélatifs d'une mise en liberté d'électrolytes. Ces auteurs pensent que le transport du colloïde dépend du transport des ions de ces électrolytes. De plus, dans le cas du colloïde inorganique pur dialysé, ces ions ne préexisteraient pas ; ils se formeraient après l'établissement du courant.

Mais voyons quels sont les résultats de nos expériences sur différentes solutions colloïdales usitées en pharmacie.

EXPÉRIENCES SUR LA CONDUCTIBILITÉ DE SOLUTIONS AQUEUSES COLLOÏDALES PHARMACEUTIQUES

En prenant pour base de comparaison la solution étalon de KCl à $\frac{1}{1.000}$ d'équivalent, nous avons opéré sur les solutions suivantes :

Pour chaque expérience, la lecture définitive n'a été faite à l'électromètre qu'après 15 minutes de mise en train..

A. — *Colloïdes organiques.*

1° Solution au $\frac{1}{1.000}$ d'albumine chimiquement pure, dite albumine végétale (marque Byla).

$$C = 0,0018.$$

2° Solution au $\frac{1}{1.000}$ d'albumine d'œuf pure (marque Byla).

$$C = 0,0022.$$

3° Solution au $\frac{1}{1.000}$ d'amidon de blé (faite à chaud).

$$C = 0,0020.$$

4° Solution au $\frac{1}{1.000}$ d'hémoglobine pure (marque Byla).

$$C = 0,0020.$$

5° Solution au $\frac{1}{1.000}$ de gomme arabique vraie.

$$C = 0,0020.$$

B. — *Colloïdes métalliques*, préparés par l'arc électrique (méthode de Brédig).

1° Electrargol (Clin).

Solution d'argent colloïdal électrique stabilisé (dosant 0,25 d'argent résiduel, soit à l'état métal, soit à l'état d'hydrure).

$$C = 0,0036.$$

2° Electrauroïl (Clin).

Solution d'or colloïdal électrique stabilisé (dosant 0,25 d'argent résiduel, soit à l'état de métal, soit à l'état d'hydrure).

$$C = 0,0032.$$

C. — *Colloïdes inorganiques et colloïdes mixtes*.

1° Solution au $\frac{1}{1.000}$ d'albuminate de fer (marque Byla).

$$C = 0,026.$$

2° Solution de sulfure d'arsenic colloïdal dialysé, dosant 0,640 de sulfure par litre.

$$C = 0,028.$$

3° Solution au $\frac{1}{1.000}$ de protargol, combinaison d'argent avec certaines substances protéiques, renfermant 8,3 p. 100 d'argent métallique.

$$C = 0,028.$$

4° Solution au $\frac{1}{1.000}$ d'argyrol. Combinaison d'argent avec la peptone ou la caséine, renfermant 30 p. 100 d'argent métallique.

$$C = 0,033.$$

5° Solution au $\frac{1}{1.000}$ de collargol, colloïde chimique obtenu par Crédé, par la réaction du sulfate ferreux et de citrate d'argent et extrait par dialyse.

Il renferme 97 p. 100 d'argent métallique.

$$C = 0,034$$

D'autre part, en variant le titre de ces dernières solutions de colloïdes, nous avons obtenu :

$$\text{Solution de protargol } \frac{2}{1.000} \quad C = 0,038$$

$$\text{Solution d'argyrol } \frac{2}{1.000} \quad C = 0,045$$

$$\text{Solution de collargol } \frac{2}{1.000} \quad C = 0,046$$

Nous constatons donc :

1° Que les colloïdes organiques sont doués d'une conductibilité électrique très faible, qui ne dépasse guère celle de l'eau distillée pure;

2° Que les colloïdes métalliques préparés par voie électrique présentent une conductibilité appréciable, bien que très faible encore;

3° Que les colloïdes inorganiques et mixtes préparés chimiquement donnent des solutés colloïdaux doués d'une conductibilité bien supérieure.

Nous noterons que ces derniers coefficients sont très voisins entre eux et qu'ils dépendent moins de la constitution chimique du colloïde que du poids même du colloïde expérimenté.

Ces constatations et ces considérations ont leur valeur dans l'interprétation des résultats trouvés pour les eaux minérales, et les expériences décrites plus loin mettent

en relief l'importance du rôle des colloïdes minéraux dans les eaux thermales. Pour bien la concevoir, une étude préliminaire s'impose.

Les colloïdes dans les eaux minérales. — Tous les travaux parus jusqu'ici sur la constitution des eaux minérales, sur leur état de vie et de *mort*, suivant qu'elles sont consommées à la source ou livrées à l'exportation, sur l'impossibilité d'obtenir des résultats cliniques comparables à la source et au loin, n'ont fait que confirmer l'opinion si fortement exprimée par le maître hydrologue Max Durand-Fardel, qui s'exprime ainsi (1) : « Une eau minérale à son point d'émersion est un agrégat de principes chimiques qui se sont associés avec des caractères et dans des proportions déterminés durant sa migration à travers les couches géologiques du sol. »

L'analyse chimique vient rompre cette association, déjà compromise dans une mesure variable dès que s'est trouvé abandonné le milieu où elle régnait. Elle isole chacun des éléments constitutifs et les met sous nos yeux avec une étiquette spéciale et c'est tout ce que nous pouvons percevoir.

Ce serait une erreur de penser qu'une telle analyse, résultat d'opérations purement artificielles, nous apporte une image fidèle de ce qu'est en réalité une eau minérale ; je ne parle pas seulement des principes ignorés aujourd'hui, que leur long passage à travers les couches superposées du sol auront pu y incorporer et que des analyses plus subtiles pourront y déceler.

Nous ne connaissons pas les réactions moléculaires

(1) *Application de la méthode analytique à l'étude de la thérapeutique thermale*, Paris, 1890.

que ces principes auront pu exercer les uns sur les autres, depuis leur formation dans les régions les plus profondes, voisines peut-être du feu central, jusqu'à leur apparition à la superficie, après avoir subi des températures et des pressions considérables.

Il est certain que les eaux minérales ont une caractéristique toute spéciale qui semble revêtir un caractère dynamique, et que l'on a cherché à exprimer en leur attribuant une sorte d'organisation qui se rapprocherait d'une vie élémentaire et constituerait leur puissance thermale.

De nombreuses hypothèses ont été émises pour tenter d'expliquer ces faits qui intéressent au plus haut point la thérapeutique thermale.

MM. Troost et Bouchard, en montrant que l'azote contenu dans les eaux minérales sulfureuses s'accompagne souvent d'argon et d'hélium (1), préparaient la notion de la radioactivité des eaux thermales.

Curie et Laborde précisèrent ces faits et mesurèrent effectivement la radioactivité de certaines eaux minérales, puis M. Brochet (2) avec les eaux de Plombières montrait que ces mesures faites à la source, au moment même de l'émission étaient bien supérieures aux résultats observés sur des eaux transportées et moins récentes.

M. Nodon publiait récemment des résultats du même ordre avec les eaux de Vichy. Dans une série de recherches du plus haut intérêt (3), M. Moureu a déter-

(1) PRUNIER, *Médicaments chimiques*, p. 126.

(2) *Sur la radioactivité des eaux de Plombières*, C. R., 27 janvier 1908, 146-175.

(3) *Revue scientifique*.

miné les proportions d'hélium, de néon, d'argon et de krypton contenues dans un grand nombre d'eaux minérales.

Il est possible et même probable que les phénomènes de radioactivité plus ou moins intense constatés aux sources contribuent à expliquer la puissance thermique d'une eau.

Cette hypothèse ne peut être exclusive et si d'autre part nous envisageons l'importance constatée des réactions colloïdales en biologie, nous voulons croire que cette nouvelle notion appliquée aux eaux minérales n'est pas sans intérêt. Spring a montré que l'eau naturelle « optiquement vide » n'existait pas ; toutes contiennent, en proportions plus ou moins grandes, des colloïdes inorganiques ou mixtes.

D'ailleurs, on conçoit, d'après l'exemple donné pour la préparation des sulfures colloïdaux (action lente de H^2S sur certaines solutions salines), que des réactions du même ordre peuvent naturellement se produire dans le sol, en même temps que les actions chimiques, qui président à l'élaboration d'une eau minérale.

Cette eau entraînera alors avec elle des substances minérales à l'état colloïdal, hydrosols (1) dont la qualité et la quantité peuvent être des facteurs importants de leurs propriétés curatives. Ces éléments n'ont jamais, il est vrai, échappé pondéralement aux analyses si scrupuleuses que nous connaissons, et nous ne présentons aucune critique dans ce sens ; mais en présence de leur importance thérapeutique, il nous paraîtrait intéressant de procéder à un nouveau schéma d'analyse, dosant séparément :

(1) Graham Cotton et Mouton.

- 1° Les éléments dialysables;
- 2° Les éléments non dialysables.

Nous ne pouvons, ici, qu'effleurer ce sujet abondant auquel nous avons réservé un autre cadre plus spécial. Nous n'avons voulu signaler ces considérations qu'à titre indicatif, et à l'occasion de l'application de la méthode des conductibilités électriques aux eaux minérales.

Nous devons à l'obligeance de M. le directeur de la Compagnie des eaux minérales de Châtel-Guyon d'avoir pu étudier les variations de conductibilité électrique sur l'eau de la source Gübler.

Par ses ordres, en effet, il a été fait, en vue des expériences qui suivent, un prélèvement scientifique à cette source. Il nous a été possible ainsi de suivre les modifications, à partir du moment où elle est émise.

Lorsque cette eau nous est parvenue (24 heures après son prélèvement), son aspect normal était trouble.

Une certaine quantité de substances organiques et minérales qui y étaient en suspension se déposaient rapidement. Nous les avons éliminées par décantation, après un repos de 24 heures.

L'eau ainsi expérimentée était claire.

Sa conductibilité électrique était :

$$1 \quad C = 6,480$$

Puis nous avons soumis à la dialyse cette même eau décantée et claire, et la partie dialysée (1) exempte de colloïdes nous a donné :

$$2 \quad C = 6,086$$

(1) Nos dialyses ont été faites soigneusement à l'aide de sacs de viscose (Leune).

D'autre part, nous avons répété ces recherches sur l'eau du commerce embouteillée depuis plusieurs mois.

Après décantation, nous avons trouvé :

$$3 \qquad C = 6,090$$

Cette même eau dialysée pour éliminer les colloïdes a donné :

$$4 \qquad C = 6,040$$

Ces différences sont intéressantes à noter.

Il serait possible, peut-être, d'expliquer les différences 1 et 3 par la disparition avec le temps de la radioactivité initiale de l'eau, radioactivité qui, on le verra au paragraphe 6, tend à disparaître rapidement, en amoindrissant le coefficient de conductibilité électrique. Mais les résultats 2 et 4 nous montrent que la quantité de colloïdes minéraux a considérablement diminué.

$$\begin{array}{rcl} \text{En effet, en retranchant du résultat 1 :} & 6,480 \\ & \text{le résultat 2 :} & 6,086 \\ \text{Nous avons : } C = & \underline{0,394} \end{array}$$

qui représente le coefficient de conductibilité de la partie colloïdale dans l'eau jaillissante.

En répétant cette même opération, c'est-à-dire :

$$\begin{array}{rcl} \text{En retranchant du résultat 3 :} & 6,090 \\ & \text{le résultat 4 :} & 6,040 \\ \text{Nous avons : } C = & \underline{0,050} \end{array}$$

qui représente le coefficient de conductibilité de la partie colloïdale dans la même eau commerciale de date plus ancienne.

Or, nous avons vu, plus haut, que la conductibilité

des solutions colloïdales minérales ou mixtes étaient en rapport direct avec la quantité de colloïde.

Les chiffres précédents prouvent donc que peu à peu, sous l'influence du temps, la proportion de colloïdes contenus dans une eau minérale va en diminuant.

Nous pensons qu'il y a lieu de rapprocher l'altération d'une eau thermale avec le temps, et spécialement la diminution de sa teneur en matières colloïdales, avec la modification de ses propriétés thérapeutiques.

C'est là une constatation, qui, à notre connaissance, n'a pas encore été faite jusqu'ici et qui nous paraît de nature à jeter un jour nouveau sur l'appréciation de la valeur thérapeutique des eaux minérales. Il nous semble que les analyses faites jusqu'ici, et qui se bornent à mesurer la quantité pondérale des éléments contenus dans les eaux minérales, ne donnent sur celles-ci que des renseignements insuffisants.

Nous avons montré plus haut que l'on obtient des indications beaucoup plus complètes, si l'on a soin d'indiquer la proportion de chaque élément qui se trouve à l'état colloïdal.

Nous appelons donc toute l'attention des chimistes et des hydrologues sur la nouvelle méthode d'analyse que nous proposons ici.

§ 6. — **Expériences sur l'influence de la radioactivité « induite » de solutés aqueux dans la détermination de leur coefficient de conductibilité électrique.**

C'est en étudiant la question de la puissance thermale des eaux minérales, que nous avons été con-

duit aux recherches expérimentales simples suivantes :

Ayant pris 500 centimètres cubes d'eau distillée chimiquement pure, de conductibilité électrique :

$$C = 0,0018$$

nous les avons placés dans un vase à précipité, fermé et soigneusement lavé à l'alcool puis avec cette même eau. Nous y avons fait plonger un petit tube scellé à la lampe renfermant 0 gr. 50 de sel radifère (chlorure double de radium et de baryum, de radioactivité : 1,000). Après un séjour de 24 heures, nous avons constaté que cette même eau distillée avait pour coefficient de conductibilité électrique :

$$C = 0,022.$$

Après 50 heures de contact, nous avons trouvé :

$$C = 0,036.$$

Après 100 heures :

$$C = 0,048.$$

Après 10 jours :

$$C = 0,060.$$

Après 100 jours :

$$C = 0,060.$$

Le maximum de conductibilité acquis par le rayonnement radioactif est nettement atteint, après 10 jours de contact, puisqu'il ne semble pas avoir varié jusqu'à 100 jours.

D'autre part, ayant retiré le tube radifère du vase à précipité renfermant l'eau radioactive, nous avons attendu 100 heures, pour mesurer de nouveau sa conductibilité électrique.

Nous avons eu alors :

$$C = 0,0094.$$

Et après 30 jours :

$$C = 0,0026.$$

De même, ayant opéré sur la solution de KCl au $\frac{1}{100}$ d'équivalent pour laquelle $C = 1$, nous avons constaté, après 100 heures de contact :

$$C = 1,088.$$

Puis, 30 jours après éloignement du sel radifère, nous avons eu :

$$C = 1,004.$$

C'est-à-dire que la conductibilité était revenue à peu près à sa valeur initiale.

Nos moyens d'expérience ne nous ont pas permis de préciser, au delà des faits décrits, ce phénomène d'augmentation et de diminution de la conductibilité électrique concordant avec le contact et l'éloignement d'une source radioactive rayonnante plus ou moins riche en rayons α , β et γ .

On conçoit qu'au cours de ses pérégrinations souterraines la nappe d'eau, qui sera bientôt l'eau minérale, peut être influencée par l'énergie radiante de sels ou gaz radioactifs en lui communiquant une radioactivité temporaire.

Cette radioactivité passagère, qui peut être l'un des facteurs de la puissance thermique des eaux minérales, est mise, en lumière par les expériences précédentes.

La méthode des conductibilités électriques montre le rapport étroit qui existe entre le phénomène de conduc-

tibilité électrique et celui de radioactivité induite de solutés aqueux.

Il serait intéressant d'examiner, si cette radioactivité induite porte sur le véhicule H^2O ou plus spécialement sur les substances dissoutes, proportionnellement ou non à leur poids moléculaire.

Nous nous proposons d'étudier ces phénomènes dans un travail spécial.

Il nous a paru utile, à l'occasion de l'application de la méthode des conductibilités électriques, de signaler ici ces faits, qui sont de nature à jeter un jour nouveau sur la question si importante et encore si incomplètement élucidée des propriétés thérapeutiques des eaux minérales.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la thèse,
D. BERTHELOT.

Vu :

Le Directeur de l'École,
L. GUIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	5
INTRODUCTION	7

PREMIÈRE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CRYOSCOPIQUE DE DIVERS SOLUTÉS AQUEUX PHARMACEUTIQUES	11
CHAPITRE PREMIER.	11
CHAPITRE II. — TECHNIQUE CRYOSCOPIQUE	20
CHAPITRE III. — CONDITIONS D'EXPÉRIENCES.	22
Classification des recherches expérimentales	23
§ 1. — Solutions aqueuses de non-électrolytes.	23
§ 2. — Solutés aqueux d'électrolytes	25
§ 3. — Hydrolats.	26
Eaux minérales	28
§ 4. — Sucs aqueux acides officinaux.	30
§ 5. — Extraits fluides. Solutions d'extraits	32

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTÉS AQUEUX OFFICINAUX	35
CHAPITRE PREMIER. — Historique.	35
CHAPITRE II. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE.	39
CHAPITRE III. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.	49

§ 1. — Conductibilités électriques des solutions aqueuses de non-électrolytes officinaux	49
§ 2. — Conductibilités électriques de solutions aqueuses d'électrolytes officinaux	51
§ 3. — Sirops officinaux. Sucres officinaux. Extraits officinaux.	53
§ 4. — Eaux	57
1° Eau distillée et eaux communes	57
2° Eaux distillées pharmaceutiques	62
Eaux distillées de laurier-cerise	64
Eaux distillées de fleurs d'oranger	67
Hydrolats officinaux	68
3° Eaux minérales. (Conductibilité.)	71
§ 5. — Colloïdes. Leur conductibilité électrique.	73
§ 6. — Expériences sur l'influence de la radioactivité « induite » sur la conductibilité électrique des solutés aqueux.	85
